Tome 21 — N° 8-9 — Aout-Septembre 1960

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

NOMBRES MOYENS DE NEUTRONS PROMPTS ÉMIS DANS LA FISSION DE ^{238}U, ^{239}Pu, ^{232}Th.

Par J. LEROY,

C. E. N., Saclay, Section des Mesures Neutroniques Fondamentales.

Résumé. — Ce rapport présente un ensemble de mesures effectuées à Saclay sur les nombres moyens de neutrons prompts produits par la fission de différents noyaux.

Ces nombres ont été mesurés pour les fissions de ^{238}U, ^{239}Pu, ^{232}Th, induites par des neutrons de 14,2 MeV, par comparaison avec la fission thermique de ^{235}U pour laquelle nous avons pris :

$$^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0{,}025\ \text{eV}) = 2{,}47 \pm 0{,}03.$$

Nous avons obtenu (¹) :

$$^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV}) = 4{,}55 \pm 0{,}15$$

$$^{240}_{94}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV}) = 4{,}75 \pm 0{,}4$$

$$^{233}_{90}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV}) = 4{,}64 \pm 0{,}2.$$

Dans une autre série d'expériences, nous avons mesuré, toujours par rapport à $^{236}_{92}\bar{\nu}$ (0,025 eV) les nombres moyens de neutrons prompts $^{238}_{92}\bar{\nu}$ (spont.) et $^{239}_{92}\bar{\nu}(\bar{E})$ émis dans la fission de ^{238}U spontanée et induite par des neutrons ayant le spectre de fission de ^{235}U.

$$^{239}_{92}\bar{\nu}(\bar{E}) = 2{,}89 \pm 0{,}07 \qquad \bar{E} = 3{,}1\ \text{MeV}$$

$$^{238}_{92}\bar{\nu}\ (\text{spont.}) = 2{,}10 \pm 0{,}08.$$

Abstract. — This report summarizes a set of measurements carried out at Saclay on the mean numbers of prompt neutrons emitted in the fission of several nuclei. These quantities were measured for ^{238}U, ^{239}Pu, ^{232}Th fissions induced by 14.2 MeV neutrons, relative to the ^{235}U thermal fission $\bar{\nu}$ value :

$$^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0.025\ \text{eV}) = 2.47 \pm 0.03.$$

The following values were obtained (²) :

$$^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14.2\ \text{MeV}) = 4.55 \pm 0.15$$

$$^{240}_{94}\bar{\nu}\ (14.2\ \text{MeV}) = 4.75 \pm 0.4$$

$$^{233}_{90}\bar{\nu}\ (14.2\ \text{MeV}) = 4.64 \pm 0.2.$$

Another group of measurements gave the average number of prompt neutrons $^{239}_{92}\bar{\nu}(\bar{E})$ emitted per $^{238}_{92}U$ fission induced by a fission neutron spectrum, and $^{238}_{92}\bar{\nu}$ (spont.) emitted per $^{238}_{92}U$ spontaneous fission :

$$^{239}_{92}\bar{\nu}(\bar{E}) = 2.89 \pm 0.07 \qquad \bar{E} = 3.1\ \text{MeV}$$

$$^{238}_{92}\bar{\nu}\ (\text{spont.}) = 2.10 \pm 0.08.$$

I. Introduction. — La quantité $\bar{\nu}$, nombre moyen de neutrons prompts émis dans la fission des noyaux lourds, et la variation de ce nombre en fonction de l'énergie du neutron induisant la fission, sont d'un grand intérêt pour le calcul des réacteurs nucléaires et pour la théorie de la fission.

A l'époque où ce travail a été entrepris (1957), aucun résultat n'était publié sur les valeurs de $\bar{\nu}$ pour des fissions induites par des neutrons de 14 MeV. Il était intéressant de savoir si la variation linéaire de $\bar{\nu}$ avec l'énergie du neutron

(¹) *N. B.* — L'indice supérieur affecté à la grandeur $\bar{\nu}$ pour désigner le type de fission auquel elle se rapporte, est le nombre de masse du noyau composé.

(²) The $\bar{\nu}$ upper index is the mass number of the compound nucleus.

incident, constatée jusqu'à 5 MeV environ, se poursuivrait jusqu'à 14 MeV.

La valeur de ${}^{239}_{92}\bar{\nu}$ $(\bar{E})$ pour la fission de ^{238}U induite par des neutrons ayant eux-mêmes un spectre de fission, avait déjà fait l'objet de plusieurs mesures : il existait cependant un certain désaccord entre elles ; pour cette mesure nous avons employé deux méthodes, l'une dite « méthode du diffuseur » est exposée en détail ailleurs [1], l'autre est la méthode des coïncidences qui seule sera décrite ici.

Enfin, il nous a paru souhaitable d'appliquer cette méthode des coïncidences à la détermination de ${}^{238}_{92}\bar{\nu}$ (spontané) — c'est-à-dire du nombre de neutrons prompts émis dans la fission spontanée de l'Uranium 238 — car les mesures précédentes étaient assez indirectes.

II. **Méthode de mesure.** — La méthode des coïncidences a été, la première fois, employée par Bothe et Geiger en 1925 pour l'étude de l'effet Compton. Depuis elle a servi dans un grand nombre

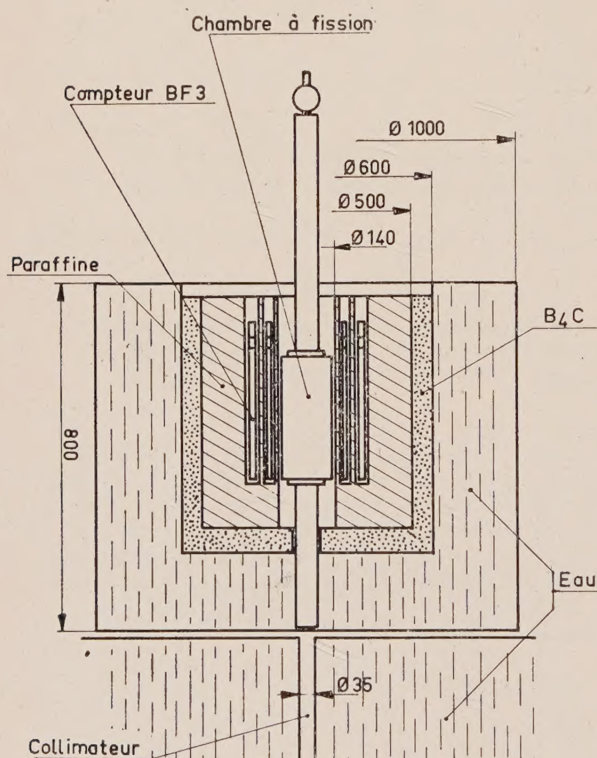


FIG. 1.

d'expériences très diverses, et, en particulier, dans plusieurs mesures de $\bar{\nu}$.

Dans ce cas, la méthode consiste à sélectionner, au moyen d'un circuit électronique approprié, les neutrons qui apparaissent immédiatement après qu'une fission a été détectée, dans une chambre à fission par exemple. Grâce à cet artifice, l'efficacité du détecteur de fission n'intervient pas ; il faut seulement s'assurer que d'autres particules ne sont pas enregistrées par lui.

De plus, on peut évaluer le nombre moyen de neutrons se présentant fortuitement en coïncidence avec une fission bien que provenant d'une fission non comptée ou de tout autre chose. On doit pour cela enregistrer en plus des fissions et des coïncidences entre neutrons et fissions, l'ensemble des impulsions produites par les compteurs à neutrons.

Le dispositif expérimental (*fig.* 1) comporte essentiellement une chambre à fission contenant des dépôts de l'élément fissile étudié ; cette chambre à fission est entourée par un assemblage de compteurs proportionnels à BF_3 noyés dans de la paraffine. On envoie un faisceau de neutrons sur la chambre à fission ; les compteurs sont placés de manière à ne pas recevoir directement le faisceau de neutrons incident : ils ne comptent que les neutrons venant de la chambre à fission, c'est-à-dire les neutrons produits par les fissions et les neutrons diffusés à partir du faisceau par les dépôts de matière fissile ou leurs supports. Cet ensemble est entouré de blindages de B_4C et d'eau de manière à réduire autant que possible le bruit de fond dû aux neutrons diffusés par le sol et les murs de la salle d'expérience.

Le système électronique permet d'enregistrer séparément les fissions, les neutrons détectés par les compteurs à BF_3 et enfin ceux des neutrons qui apparaissent après une fission dans un intervalle de temps θ plus long que le temps de vie des neutrons thermiques dans l'assemblage de compteurs et de paraffine.

Soient N_f le nombre moyen de fissions enregistrées par unité de temps, e_f la probabilité moyenne pour qu'une fission qui se produit dans la chambre soit enregistrée, et $e_n(\theta)$ la probabilité moyenne pour qu'un neutron de fission soit détecté dans l'intervalle de temps θ suivant sa naissance. Le nombre de coïncidences N_c par unité de temps sera :

$$N_c = N_f \, e_n(\theta) \, \bar{\nu} + N_a$$

N_a représente le nombre de coïncidences accidentelles qui se produisent par unité de temps.

Le nombre total de neutrons enregistrés pendant le même temps sera

$$N_n = \frac{e_n(\theta)}{e_f} N_f \, \bar{\nu} + N_B$$

N_B représente les neutrons diffusés et les diverses causes de bruit de fond.

Les coïncidences accidentelles sont dues aux neutrons diffusés ou aux fissions non détectées, nous avons :

$$N_a = N_f \, \theta \left[N_B + \left(\frac{1}{e_f} - 1 \right) e_n(\theta) \, \bar{\nu} N_f \right].$$

En combinant ces trois équations, on obtient :

$$\theta_n(\theta)\,\bar{\nu} = \frac{1}{1 - \theta N_f}\left[\frac{N_c}{N_f} - N_n\,\theta\right].$$

Dans la plupart de nos expériences θN_f étant inférieur à 10^{-3}, nous avions donc sensiblement :

$$e_n(\theta)\,\bar{\nu} = \frac{N_c}{N_f} - N_n\,\theta. \qquad (1)$$

La détermination de $\bar{\nu}$ suppose donc la connaissance de $e_n(\theta)$. Nous n'avons pas cherché à faire de mesure absolue de $e_n(\theta)$. Nous nous sommes contentés d'étalonner notre système détecteur de neutrons en faisant la mesure du produit $e_n(\theta)\bar{\nu}$ dans un cas où $\bar{\nu}$ est bien connu.

La référence choisie est le nombre moyen de neutrons prompts produits dans la fission de ^{235}U induite par des neutrons thermiques. Nos mesures sont donc essentiellement des comparaisons entre différents types de fissions. Ces comparaisons sont particulièrement sûres parce que :

1) Le spectre d'énergie des neutrons de fission varie peu d'un type de fission à un autre [2] (Terrell, 1959) : une légère variation de sensibilité des compteurs à neutrons en fonction de l'énergie de ceux-ci, produit une erreur négligeable.

2) On n'est pas obligé de prendre pour θ une valeur grande par rapport au temps de vie T des neutrons dans le système détecteur : ceci permet de diminuer le taux de coïncidences fortuites. On doit seulement surveiller la constance de θ au cours des expériences.

Toutefois, la variation de la distribution angulaire des produits de fission et des neutrons évaporés par eux introduit une légère variation d'efficacité dont l'effet sera discuté plus loin.

Corrections : Le raisonnement du paragraphe précédent suppose :

a) Que le temps mort de la chaîne électronique enregistrant les fissions était supérieur au temps θ de coïncidence ; s'il n'en était pas ainsi, il faudrait faire une correction supplémentaire pour tenir compte de la non identité entre le nombre de fissions et le nombre d'ouvertures du circuit de coïncidences.

b) Pour établir la formule (1), nous avons aussi supposé que l'appareillage électronique était toujours capable de distinguer deux neutrons dus à la même fission. En réalité il n'en est pas exactement ainsi : si deux neutrons se présentent sur la même chaîne de comptage avec un retard inférieur au temps de résolution τ de cette chaîne de comptage, ils seront comptés pour un seul, ce qui introduit une erreur.

Voyons quelle est l'importance de la correction à faire. Soit τ le retard minimum que doit avoir un neutron par rapport à un autre qui vient d'être détecté, pour ne pas être confondu avec lui. θ est le temps de coïncidence.

Nous supposerons aussi que l'efficacité de détection des neutrons $e_n(\theta)$ peut être mise sous la forme :

$$e_n(\theta) = \frac{E}{T}\int_0^{\theta} e^{-t/T}\,dt.$$

La probabilité dp pour qu'un neutron produit au temps zéro par une fission, soit détecté dans l'intervalle de temps t, $t + dt$ est :

$$dp = \nu E\, e^{-t/T}(dt/T)$$

la probabilité pour qu'un deuxième neutron, dû à la même fission soit détecté dans l'intervalle de temps t, $t + \tau$, est :

$$(\nu - 1)\,E\int_t^{t+\tau} e^{-t'/T}\frac{dt'}{T} = (\nu - 1)\,E\,e^{-t/T}[1 - e^{-\tau/T}].$$

La probabilité élémentaire moyenne de perdre une coïncidence est donc :

$$d(\Delta p) = E^2\,\overline{\nu(\nu - 1)}\,[1 - e^{-\tau/T}]\,e^{-2t/T}(dt/T).$$

La probabilité totale de perdre une coïncidence est :

$$\Delta p = E^2\,\overline{\nu(\nu - 1)}\,[1 - e^{-\tau/T}]\int_0^{\theta-\tau} e^{-2t/T}\frac{dt}{T}$$

$$= \frac{E^2}{2}\,\overline{\nu(\nu - 1)}\,[1 - e^{-\tau/T}]\,[1 - e^{-2(\theta-\tau)/T}].$$

On calculerait de même la probabilité de perdre deux coïncidences, trois coïncidences, etc... mais ces termes sont dans le cas présent parfaitement négligeables et nous n'en tiendrons pas compte.

La valeur relative de la correction devient alors :

$$\frac{\Delta p}{p} = e_n(\theta)\,\frac{\overline{\nu(\nu - 1)}}{2\bar{\nu}}\,[1 - e^{-\tau/T}]\,\frac{1 - e^{-2(\theta-\tau)/T}}{[1 - e^{-\theta/T}]^2}.$$

Terrell [3] a montré que :

$$\frac{\overline{\nu(\nu - 1)}}{\bar{\nu}^2} = \frac{\overline{\nu^2} - \bar{\nu}}{\bar{\nu}^2}$$

était sensiblement égal à 0,8 quel que soit $\bar{\nu}$.

Dans le montage que nous avons réalisé, le comptage des neutrons s'effectuait sur quatre ensembles identiques comportant chacun un circuit de coïncidences entre fissions et neutrons.

L'efficacité de détection à prendre en considération pour l'application de la formule donnant $\Delta p/p$ est celle d'un seul ensemble. Notre appareillage correspondait sensiblement aux valeurs suivantes :

$$e_n(\theta) = \frac{0{,}08}{4} = 0{,}02$$

pour chaque chaîne de compteurs

$$\tau = 5\ \mu s \qquad T = 170\ \mu s \qquad \theta = 200\ \mu s$$

on obtient ainsi $\Delta p/p = 2 \times 10^{-3}$ ce qui est parfaitement négligeable.

III. Comparaison de $^{239}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV)et $^{233}_{92}\bar{\nu}$ (0,025 eV). — S. Blaize, M. Gaudin, R. Joly, J. Leroy, G. Vendryes [4].

Appareillage. — Le dispositif expérimental est représenté par la figure 1. Les neutrons de 14,2 MeV viennent de la cible tritium-titane d'un générateur Cockroft-Walton fonctionnant à 220 kV et utilisant la réaction D(T, n)α. Le faisceau de neutrons de 14,2 MeV est défini à partir de cette source par un collimateur cylindrique d'un diamètre de 3,5 cm et d'une longueur de 175 cm pratiqué à travers un réservoir en tôle rempli d'eau. Le système de détection est protégé contre les neutrons diffusés par 20 cm d'eau et 5 cm de B_4C.

La chambre à fission contient environ 500 mg d'uranium naturel sous forme de 40 dépôts d'une épaisseur d'environ 1,8 mg : cm². Ces dépôts sont obtenus par peinture au nitrate d'uranyle sur les deux faces d'une feuille d'aluminium de 0,03 mm d'épaisseur. Les électrodes de la chambre sont distantes de 1 cm et le remplissage est fait avec de l'argon sous une pression de 27 cm de Hg et du CO_2 sous une pression de 1,2 cm de Hg.

Après obtention d'une statistique suffisante pour la détermination de $e_n\ ^{239}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV), nous avons transporté l'appareillage devant la pile EL.2.

L'axe de la chambre à fission a été placé dans le faisceau réfléchi du spectromètre à cristal. Les fissions qui se produisent alors sont essentiellement celles de ^{235}U induites par les neutrons de 0,025 eV du faisceau. La mesure du nombre de coïncidences et du nombre de fissions nous donne :

$$e_n\ ^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0{,}025\ \text{eV}).$$

Résultats expérimentaux. — En éliminant e_n entre les résultats des deux expériences on trouve

$$^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV}) / ^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0{,}025\ \text{eV}) = 1{,}765 \pm 0{,}053.$$

L'erreur indiquée comprend l'erreur statistique et les incertitudes sur la correction de coïncidences accidentelles provenant de fluctuations de l'intensité du faisceau de neutrons et du temps de coïncidence.

Nous avons vérifié que, dans l'expérience à 14,2 MeV, seules les fissions de ^{238}U étaient en cause. Pour cela, le flux de neutrons thermiques à l'emplacement de la chambre a été mesuré au moyen d'un compteur à BF_3, ceci nous a permis de calculer que le nombre de fissions de ^{235}U était inférieur à 1 % du nombre total de fissions. De plus, la mesure de $^{239}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV) a été répétée avec une chambre à fission contenant de l'uranium appauvri à 2.10^{-4} de ^{235}U, et a donné

$$^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV}) / ^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0{,}025\ \text{eV}) = 1{,}725 \pm 0{,}05.$$

Le rôle de ^{235}U étant négligeable, il est légitime de faire la moyenne des résultats des expériences utilisant l'uranium naturel et l'uranium appauvri.

L'ensemble de ces deux mesures conduit à :

$$^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV}) / ^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0{,}025\ \text{eV}) = 1{,}745 \pm 0{,}037.$$

Corrections. — L'efficacité e_n n'est pas exactement la même dans les deux expériences. Elle dépend en effet, pour une géométrie donnée de l'énergie des neutrons de fission et de leur distribution angulaire.

D'après Terrell [3], l'énergie moyenne des neutrons de fission serait bien représentée par la formule $\overline{E} = 0{,}78 + 0{,}621\sqrt{\bar{\nu} + 1}$, c'est-à-dire 1,94 MeV pour les neutrons venant des fissions thermiques de ^{235}U, et 2,24 MeV pour les neutrons venant des fissions de ^{239}U induites par des neutrons de 14,2 MeV. Par ailleurs, nous avons pu vérifier au moyen d'une source de neutrons (Ra(α)Be), que l'efficacité de détection de ces neutrons d'énergie moyenne 5 MeV était la même à 10 % près que l'efficacité de détection des neutrons de fission de ^{235}U. On peut en déduire que la légère variation d'énergie moyenne des neutrons d'un type de fission à l'autre, ne produit pas une variation d'efficacité de plus de 1 %.

Une correction plus importante provient de l'anisotropie angulaire des fragments de fission de ^{238}U par des neutrons de 14,2 MeV. Cette anisotropie diminue l'efficacité de détection car elle favorise la fuite des neutrons par les extrémités de l'ensemble détecteur.

Nous avons calculé cet abaissement à partir de la distribution angulaire des fragments de fission [5, 6] et en supposant que les neutrons sont émis, par ces fragments, isotropiquement dans le système de leur centre de masse et avec une seule énergie. La diminution d'efficacité ainsi trouvée est de 2,5 $\pm$ 2 %. Le calcul de la distribution angulaire des neutrons évaporés par les fragments de fission a aussi été fait par Bat et Kudrin [8] dans le cas de la fission de l'Uranium 238 par des neutrons de 1 à 10 MeV. Si l'on remarque [7] que l'anisotropie des fragments de fission de ^{238}U est la même à 6 MeV et à 14 MeV, les calculs de Bat et Kudrin peuvent encore être utilisés : ils conduisent à la même diminution d'efficacité.

Il faut encore s'assurer de la forme réelle du spectre des neutrons tombant sur la chambre à fission et appliquer une dernière correction au résultat précédent si le faisceau incident ne contient pas que des neutrons de 14,2 MeV.

Le spectre de ces neutrons a été mesuré au moyen d'émulsions nucléaires disposées à l'emplacement de la chambre à fission et presque parallèle au faisceau. Du spectre des protons de recul parallèles à l'axe du collimateur, nous avons déduit celui des neutrons incidents, en admettant que

tout neutron arrivant sur la chambre vient directement de la cible. Le spectre est reproduit par la figure 2 ; il est constitué en majeure partie de neutrons dont l'énergie correspond à ce qu'on attend de la réaction (d + t), mais se trouve quelque peu dégradé, probablement sous l'effet des chocs inélastiques subis par les neutrons sur les parois d'acier du collimateur. Nous avons calculé l'effet de cette dégradation sur ${}^{239}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV) ; pour cela, nous avons admis une variation linéaire de en fonction de l'énergie et une valeur de ${}^{239}_{92}\bar{\nu}$ (1,5 MeV) égale à 2,65 [9]. Le nombre de fissions dans chaque intervalle d'énergie a été déterminé en pondérant le spectre incident (*fig.* 2) par la section efficace de fission [10]. Ce calcul conduit à majorer la valeur expérimentale de $0,15 \pm 0.01$ pour obtenir la vraie valeur de ${}^{239}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV).

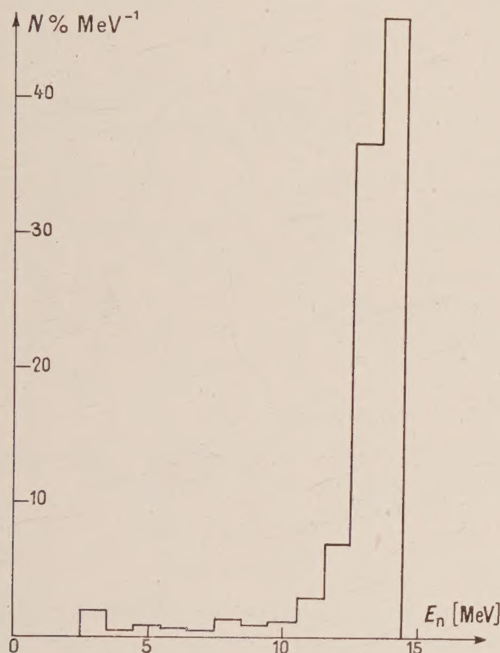


Fig. 2. — Spectre des neutrons incidents.

L'application de ces corrections à notre résultat donne

$$ {}^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14,2\ \text{MeV}) / {}^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0,025\ \text{eV}) = 1,84 \pm 0,06 $$

et si l'on adopte

$$ {}^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0,025\ \text{eV}) = 2,47 \pm 0,03 $$

$$ {}^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14,2\ \text{MeV}) = 4,55 \pm 0,15. $$

Ce résultat est en accord avec les valeurs données par d'autres auteurs

4,45 ± 0,35	[11]
4,50 ± 0,32	[12]
4,13 ± 0,25	[13]

Il est en désaccord avec la valeur $3,5 \pm 0,15$ [14].

Si l'on suppose la variation de $\bar{\nu}$ linéaire en fonction de l'énergie du neutron incident entre 1,5 et 14 MeV on a :

$$ \partial\, {}^{239}_{92}\bar{\nu} / \partial E_n = 0,15 \pm 0,014\ \text{MeV}^{-1} $$

en accord avec Terrell [3].

IV. **Comparaison de ${}^{233}_{90}\bar{\nu}$ (14,2 MeV) et de ${}^{239}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV).** — J. Leroy [15], [16].

Appareillage. — La disposition du collimateur, de la chambre à fission, et du système de détection des neutrons est la même que dans l'expérience précédente. Seuls, le contenu de la chambre et l'électronique associée ont été modifiés. La chambre à fission, multicellulaire, contient environ 500 mg de ^{238}U répartis en 40 dépôts de 3 cm de diamètre réalisés par peinture au nitrate d'uranyle sur les deux faces d'une feuille d'aluminium de 0,03 mm d'épaisseur. La quantité de ^{232}Th s'élève approximativement à 500 mg répartis en 40 dépôts de 3 cm de diamètre et réalisés par pulvérisation cathodique sur des feuilles d'aluminium de 0,03 mm d'épaisseur. Les électrodes sont distantes de 0,5 cm et le remplissage est fait avec de l'argon sous une pression de 66 cm de Hg et du CO_2 sous une pression de 2 cm de Hg. Les dépôts d'uranium et de thorium sont disposés d'une manière alternée de façon que les neutrons provenant des deux matériaux fissiles aient la même probabilité d'être détectés par les compteurs à BF_3 (abstraction faite du phénomène d'anisotropie des fragments de fission).

Le sélecteur de coïncidences utilisé est le même pour les deux voies : les impulsions qui en sortent sont aiguillées sur des échelles de comptage différentes selon que la fission s'est produite dans la partie uranium ou la partie thorium de la chambre à fission. Cette disposition a l'avantage de minimiser l'influence des fluctuations du temps de résolution sur la comparaison de ${}^{239}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV) et ${}^{233}_{90}\bar{\nu}$ (14,2 MeV) (*fig.* 3).

Le nombre le plus probable de coïncidences accidentelles est déterminé en comptant sur une voie spéciale les coïncidences entre fissions et neutrons détectés par un compteur à BF_3 placé de manière à ne recevoir que les neutrons provenant de la cible de l'accélérateur, et à exclure les neutrons produits par les fissions induites dans la chambre. Le nombre total d'impulsions provenant de ce compteur est également enregistré. Avec cette façon de procéder, les fluctuations d'intensité du faisceau n'introduisent plus d'incertitudes dans la détermination des coïncidences accidentelles ; on doit par contre connaître le rapport des temps de résolution des systèmes à coïncidences affectés

respectivement à la mesure du produit $e_n \bar{\nu}$, et à la mesure des coïncidences fortuites. Ce rapport est voisin de 1 et peut être facilement mesuré à 1 % près.

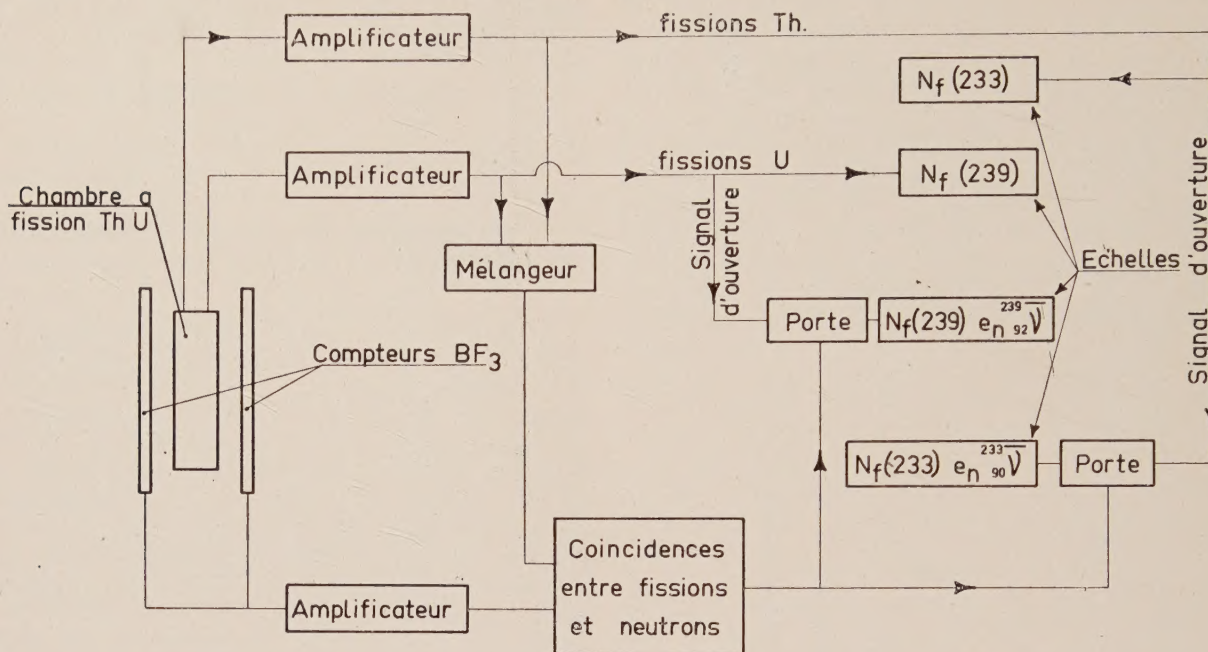


FIG. 3. — Schéma électronique pour la mesure de

$$\frac{{}^{233}_{90}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV})}{{}^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV})}.$$

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Nous avons trouvé

$${}^{233}_{90}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV}) / {}^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV}) = 1{,}02 \pm 0{,}025.$$

D'après la formule donnée par Terrell [3], les énergies moyennes des neutrons produits par les deux types de fissions, doivent être très voisines ; la variation corrélative d'efficacité de détection des neutrons est certainement négligeable. L'anisotropie des fragments de la fission de ^{232}Th induite par des neutrons de 14,2 MeV est probablement plus grande que celle des fragments de ^{238}U. Henkel et coll. [7] donnent un rapport des émissions de fragments de fission à 0° et à 90°, de 1,96 ± 0,38 pour la fission du ^{232}Th et de 1,40 ± 0,14 pour la fission de ^{238}U, induites par des neutrons de 14,5 MeV. Néanmoins, l'énergie de 14,2 MeV des neutrons dans notre expérience est voisine d'un saut de la section efficace correspondant à l'apparition d'un nouveau mode de fission ; il est connu [7] que l'anisotropie varie rapidement en fonction de l'énergie, dans ce domaine ; aussi le rapport des anisotropies des fissions du thorium et de l'uranium, qui est 1,4 ± 0,03 à 14,5 MeV reste assez incertain à 14,2 MeV. Ceci introduit une erreur supplémentaire de 2 % environ.

Comme la disposition géométrique du système est la même que dans l'expérience précédente, le spectre de neutrons donné par la figure 2 est encore valable. La légère dégradation déjà constatée n'affecte pratiquement pas le rapport

$$\frac{{}^{233}_{90}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV})}{{}^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV})}$$

car les lois de variation de ces quantités en fonction de l'énergie du neutron incident son très voisines.

Si nous prenons pour ${}^{239}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV) la valeur mesurée dans l'expérience précédente, nous obtenons :

$${}^{233}_{90}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV}) = 4{,}64 \pm 0{,}21.$$

V. **Comparaison de ${}^{240}_{94}\bar{\nu}$ (14,2 MeV) et de ${}^{239}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV).** — J. Leroy [17].

La disposition du collimateur de neutrons de la chambre à fission et du système de détection des neutrons est la même que dans l'expérience décrite au paragraphe IV.

La chambre à fission contient maintenant des dépôts d'uranium naturel et des dépôts de plutonium. Les fissions qui se produisent dans les dépôts d'uranium sont pratiquement toutes induites par le faisceau de neutrons de 14,2 MeV dans ^{238}U ; il n'en est pas de même pour le plutonium, car les dépôts utilisés contiennent une proportion de ^{240}Pu suffisante pour donner un taux de fissions spontanées appréciable, et par ailleurs les neutrons

ralentis dans la paraffine entourant la chambre à fission peuvent aussi induire des fissions dans le plutonium.

Les fissions induites par des neutrons de 14,2 MeV dans le plutonium sont sélectionnées en retenant seulement celles qui se trouvent en coïncidence avec la particule α associée au neutron de 14,2 MeV lors de sa production par la réaction



$$^{2}_{1}\mathrm{d} + ^{3}_{1}\mathrm{t} \to ^{4}_{2}\alpha + ^{0}_{1}\mathrm{n}.$$

Le temps de résolution de ce circuit à coïncidence est de 0,15 μs. Ce dispositif améliore également l'élimination des grandes impulsions produites dans la chambre à fission par l'empilement des petites impulsions dues aux particules α de la radioactivité du plutonium.

L'ensemble du dispositif de mesure est représenté par la figure 4.

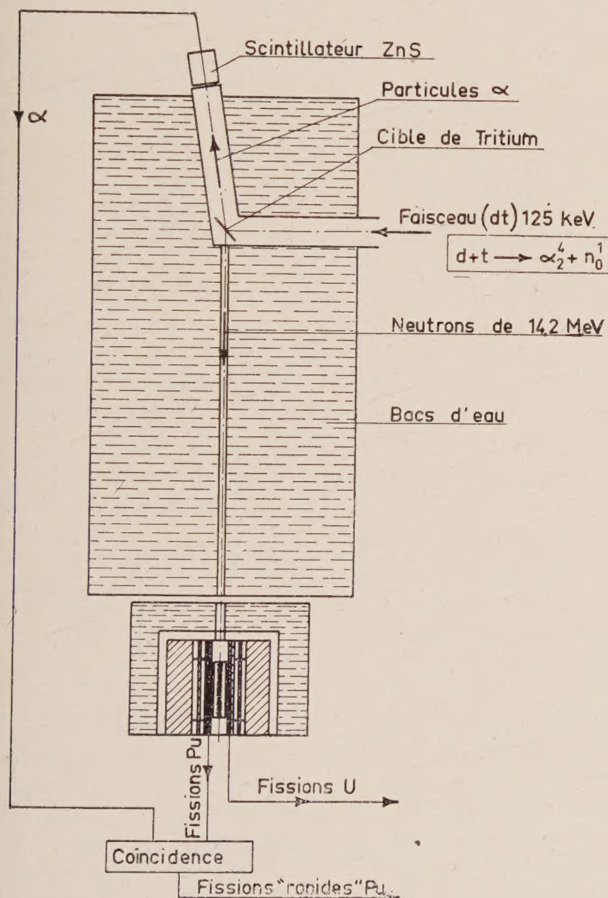


Fig. 4. — Dispositif pour la mesure de $\dfrac{^{240}_{94}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \mathrm{MeV})}{^{239}_{92}\bar{\nu}\ (142\ \mathrm{MeV})}$.

Appareillage. — La chambre à fission contient 500 mg d'uranium naturel réparti en 40 dépôts comme dans les expériences précédentes ; elle contient aussi 80 mg de plutonium qui sont répartis également dans quatre cellules indépendantes de la chambre, et connectées chacune à un amplificateur, afin de réduire l'effet d'empilement des impulsions dues aux particules α de la radioactivité du plutonium. Les amplificateurs ont une bande passante de 10 MHz et opèrent une mise en forme des impulsions par ligne à retard court-circuitée donnant des impulsions ayant une durée de 0,15 μs à mi-hauteur. Le diamètre de la chambre à fission a été légèrement réduit afin de diminuer l'influence de l'anisotropie angulaire des fragments de fission sur la probabilité de détection des neutrons de fission.

Le dispositif électronique a été légèrement modifié pour réaliser les coïncidences entre fissions du plutonium et particules α de la réaction d + t → n + α (*fig.* 5). Ces particules α sont détectées par un scintillateur au ZnS(Ag). Du fait de la mauvaise focalisation du faisceau de deutons tombant sur la cible contenant le tritium, la probabilité pour qu'une fission induite par un neutron de 14,2 MeV soit en coïncidence avec la particule α associée n'était que de 0,15. Le taux de comptage des coïncidences était de 4 à 5 par heure.

Résultats. — L'erreur principale est l'erreur statistique, car nous n'avons pu compter que 400 coïncidences entre neutrons et fissions du plutonium. Les autres erreurs, par exemple, les variations d'anisotropie angulaire des fragments de fission, sont certainement négligeables.

Nous trouvons

$$^{240}_{94}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \mathrm{MeV}) / ^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \mathrm{MeV}) = 1{,}045 \pm 0{,}08$$

si $^{239}_{92}\bar{\nu} = 4{,}55 \pm 0{,}15$, cela donne

$$^{240}_{94}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \mathrm{MeV}) = 4{,}75 \pm 0{,}4.$$

Cette valeur est en bon accord avec celles trouvées par d'autres auteurs :

$$^{240}_{94}\bar{\nu}\ (15\ \mathrm{MeV}) = 4{,}71 \pm 0{,}2. \quad (18)$$

Si l'on admet que la variation de $\bar{\nu}$ dépend linéairement de l'énergie entre 3 et 15 MeV, ceci équivaut à :

$$^{240}_{94}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \mathrm{MeV}) = 4{,}61 \pm 0{,}2 \quad (18)$$

$$^{240}_{94}\bar{\nu}\ (14{,}1\ \mathrm{MeV}) = 4{,}85 \pm 0{,}5 \quad (13)$$

$$^{240}_{94}\bar{\nu}\ (14{,}0\ \mathrm{MeV}) = 4{,}2 \pm 0{,}15. \quad (14)$$

VI. **Comparaison de $^{239}_{92}\bar{\nu}$ (3,1 MeV) et de $^{239}_{92}\bar{\nu}$ (0,025 eV).** — J. Leroy ; R. Sher [1].

Dans cette expérience, les fissions dans l'Uranium 238 sont induites par des neutrons ayant un spectre d'énergie $\Phi_n(E)$ voisin de celui des neutrons produits dans la fission de l'Uranium 235 induite par des neutrons thermiques. Le nombre de fissions se produisant dans la chambre par unité de temps est donné par

$$N_f = \int_0^\infty \sigma_f(E)\ \Phi_n(E)\ \mathrm{d}E$$

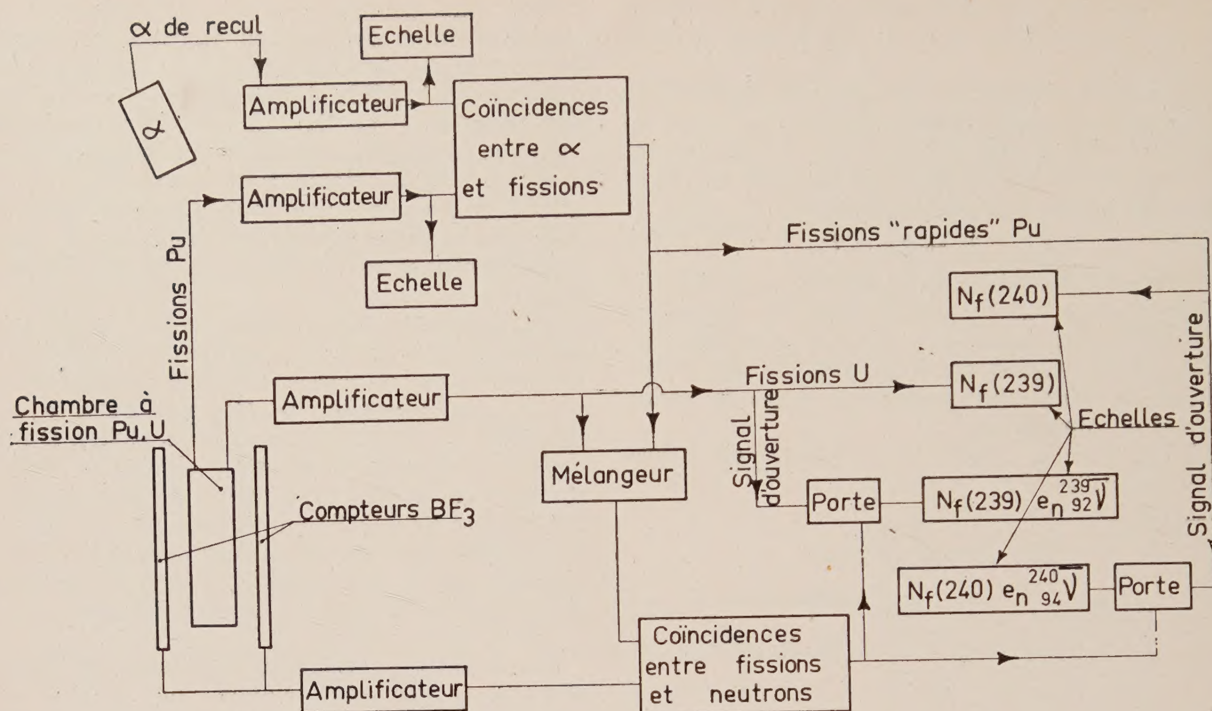


Fig. 5. — Schéma électronique pour la mesure de $\frac{{}^{240}_{94}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV})}{{}^{239}_{92}\bar{\nu}\ (14{,}2\ \text{MeV})}$.

le nombre de neutrons de fission produits pendant le même temps est

$$\bar{\nu} N_f = \int_0^\infty \nu(E)\ \sigma_f(E)\ \Phi_n(E)\ dE$$

$\sigma_f(E)$ est la section efficace de fission de ^{238}U pour l'énergie E. Cette relation sert de définition à $\bar{\nu}$.

Si on admet que $\bar{\nu}(E)$ est une fonction linéaire de E, $\bar{\nu}(E) = \nu_0 + aE$, on peut mettre $\bar{\nu}$ sous la forme $\bar{\nu} = \nu_0 + a\bar{E}$
avec

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E\ \sigma_f(E)\ \Phi_n(E)\ dE}{\int_0^\infty \sigma_f(E)\ \Phi_n(E)\ dE}.$$

Le spectre des neutrons a été mesuré en exposant des émulsions nucléaires dans le faisceau, à la place occupée normalement par la chambre à fission (*). La figure 7 montre la distribution des protons de recul ainsi obtenue, et la compare avec celle qui peut être calculée à partir de la formule de Watt [19] pour le spectre de fission

$$\Phi_n(E) = e^{-E} \sinh \sqrt{2E}.$$

La distribution mesurée montre un manque significatif de traces dans la région de 3 à 5 MeV.

(*) Cette mesure a été faite par MM. Kirchner, Campan, Mlle Riquet et Mme Leroux.

Cet effet est peut être dû à la diffusion inélastique sur les parois de fer du collimateur ; nous avons calculé que l'effet de la diffusion inélastique dans le convertisseur lui-même était négligeable.

L'énergie effective $\bar{E}$ calculée par la formule (6) à partir de la distribution de protons de recul expérimentale est

$$\bar{E} = 2{,}8 \pm 0{,}15\ \text{MeV}.$$

Le même calcul effectué pour le spectre de fission non dégradé donne :

$$\bar{E} = 3{,}1\ \text{MeV}.$$

Appareillage. — Un faisceau de neutrons de pile de 2 cm × 2 cm est reçu sur une plaque d'uranium enrichi à 20 % en ^{235}U, épaisse de 3 mm. Un collimateur de 2,5 cm de diamètre et de 100 cm de long, pratiqué à travers un grand réservoir d'eau, sélectionne les neutrons quittant le convertisseur en faisant un angle de 90° avec le faisceau de neutrons thermiques (*fig.* 6).

Le faisceau ainsi défini traverse une chambre à fission placée dans le système détecteur de neutrons décrit au paragraphe III. La chambre à fission contient environ 700 mg d'uranium naturel sous forme d'oxyde. Un dispositif mécanique simple permet de remplacer rapidement le bloc d'uranium enrichi par un petit morceau de paraffine ayant pour rôle de diffuser sur la chambre à fission une

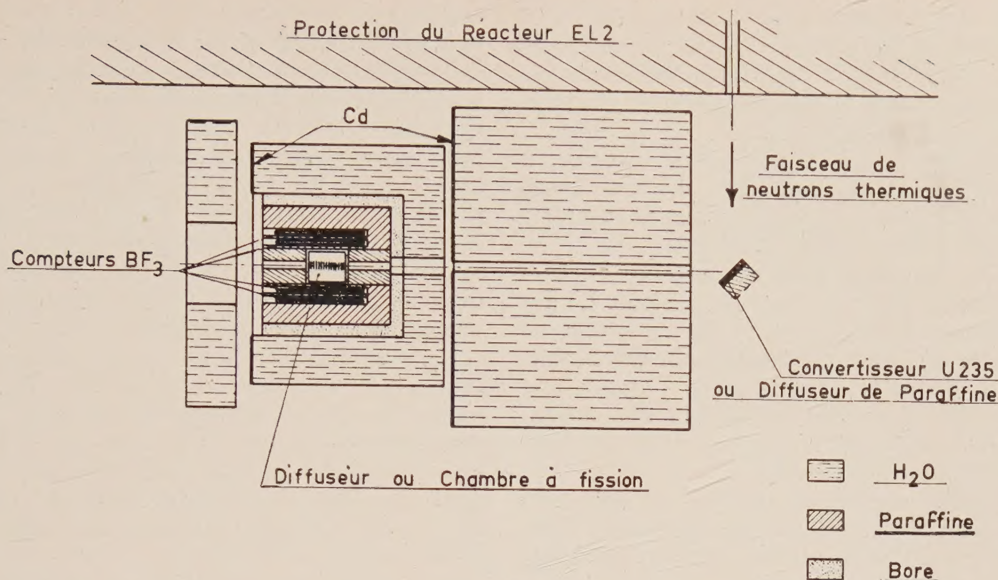


Fig. 6. — Dispositif pour la mesure de $\frac{^{239}_{92}\bar{\nu}\ (3{,}1\ \text{MeV})}{^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0{,}025\ \text{eV})}$.

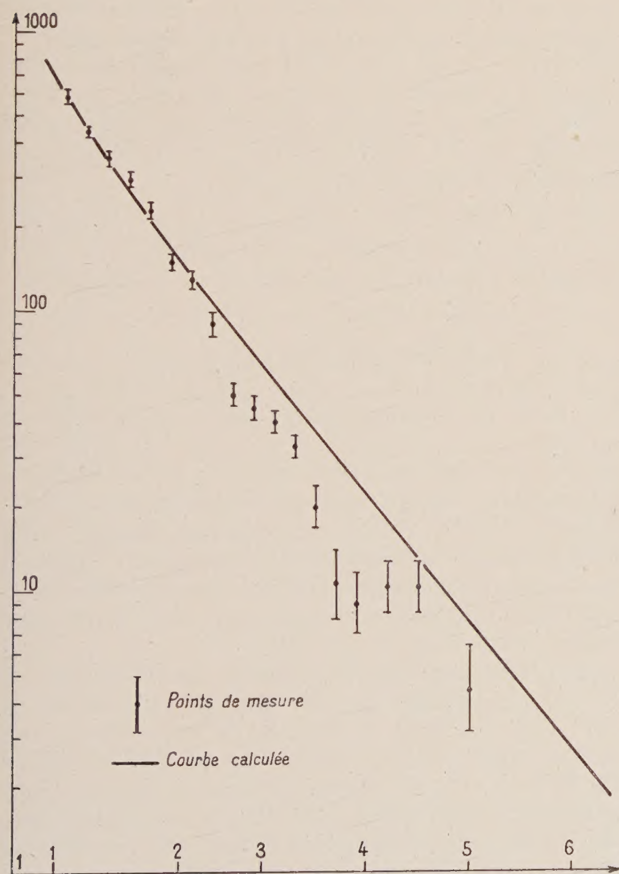


Fig. 7. — Distribution des protons de recul. Courbe calculée

$$Np(E) \simeq \int_E^{\infty} \frac{\sigma np(E')}{E'} Nn(E')\, dE'$$

$$Nn(E') = e^{-E'} \sin h \sqrt{2E'}$$

partie du faisceau sortant de la pile. Le temps de résolution du système à coïncidences est ici de 450 μs ; le taux de coïncidences accidentelles s'élevait à 15 % environ du taux total de coïncidences.

Résultats. — Le nombre de coïncidences non accidentelles par fission est calculé pour les fissions induites par le convertisseur en uranium enrichi, lesquelles sont principalement les fissions de ^{238}U induites par les neutrons rapides, et pour les fissions induites par le diffuseur de paraffine, ces dernières étant essentiellement les fissions de ^{235}U induites par des neutrons thermiques.

Le rapport de ces deux nombres nous donne $^{239}_{92}\bar{\nu}(\overline{E}) / ^{233}_{92}\bar{\nu}$ (0,025) moyennant les corrections suivantes.

1° Correction d'anisotropie angulaire : La distribution angulaire des neutrons provenant des fissions de ^{235}U induites par des neutrons thermiques est isotrope ; celle des neutrons provenant des fissions de ^{238}U induites par des neutrons rapides est légèrement anisotrope. L'efficacité du système de détection peut ne pas être la même dans les deux cas. Bat et Kudrin [8] ont calculé la distribution angulaire des neutrons de fission lorsque la fission est induite dans ^{238}U par des neutrons ayant eux-mêmes le spectre de fission. Ils ont exprimé cette distribution par l'expression $1 + 0{,}12 \cos^2 \varphi$ où φ est l'angle (dans le système du laboratoire) entre la direction d'émission du neutron secondaire et la direction du faisceau incident.

Reste à connaître la dépendance de l'efficacité par rapport à l'angle d'émission φ. Nous avons

tenté de la mesurer directement en utilisant une petite source de RaBe placée au centre d'une boule de paraffine de 12 cm de diamètre, recouverte de cadmium, et dans laquelle un canal radial de 1 cm de diamètre a été percé.

La boule était mise à la place de la chambre à fission et le canal pouvait être orienté d'une manière quelconque par rapport à l'axe de symétrie du système de détection des neutrons.

Le taux de comptage était mesuré en fonction de l'angle entre le canal et l'axe du système. L'effet de la différence d'énergie entre les neutrons de fission et ceux du RaBe est négligé. En combinant les résultats de cette mesure avec l'anisotropie calculée par Bat et Kudrin, on obtient une correction de $(2{,}0 \pm 0{,}05)$ % en accord avec les estimations faites antérieurement.

2° Une petite correction tenant compte des fissions spontanées de ^{238}U a été appliquée. Pour cela, les taux de fissions et de coïncidences furent mesurés en l'absence de faisceau.

Le convertisseur opère une certaine diffusion sur les neutrons thermiques du faisceau sortant de la pile. Le faisceau de neutrons rapides provenant du convertisseur se trouve ainsi contaminé par des neutrons thermiques lesquels provoquent des fissions dans l'^{235}U contenu dans la chambre à fission.

Le nombre de ces fissions a été évalué à 20 % du total par un calcul basé sur les sections efficaces de fission et de diffusion. En comparant les taux de fission se produisant dans un morceau d'uranium naturel, et un morceau de même masse d'uranium enrichi à 0,92 % de ^{235}U, nous avons trouvé que la contribution des fissions thermiques était de 17 ± 6 %. Les « fissions thermiques » donnant moins de neutrons que les « fissions rapides » une correction est nécessaire.

3° Enfin, une correction a été appliquée pour tenir compte de la légère dégradation du spectre d'énergie des neutrons du faisceau.

Nous avons pour cela utilisé l'équation

$$\nu(E) = \nu(0) + aE \quad \text{avec} \quad a = 0{,}14 \text{ MeV}^{-1}.$$

Notre résultat final est :

$$^{239}_{92}\bar{\nu}\ (3{,}1 \text{ MeV}) / ^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0{,}025 \text{ eV}) = 1{,}184 \pm 0{,}027$$

soit

$$^{239}_{92}\bar{\nu}\ (3{,}1 \text{ MeV}) = 2{,}93 \pm 0{,}075$$

en se basant sur la valeur

$$^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0{,}025 \text{ eV}) = 2{,}47 \pm 0{,}03.$$

La plus grande partie de l'erreur est due à la statistique.

VII. **Comparaison entre $^{238}_{92}\bar{\nu}$ (spontané) et $^{233}_{92}\bar{\nu}$ (0,026 eV).** — J. Leroy ; R. Sher [1].

La chambre à fission utilisée dans l'expérience précédente contenait suffisamment d'uranium pour donner un taux de fissions spontanées appréciable : environ 12 par heure. Nous avons profité de l'étalonnage du système de détection réalisé au cours de l'expérience précédente, pour mesurer le nombre moyen de neutrons se produisant dans cette fission spontanée de ^{238}U. Une première statistique a été faite durant un arrêt prolongé de la pile EL.2, lequel avait interrompu l'expérience précédente ; par la suite, l'expérience a été poursuivie dans un autre bâtiment pendant quatre mois. Une petite source de RaBe de 0,2 mc que l'on mettait périodiquement à la place de la chambre à fission, servait à vérifier la constance de l'efficacité des compteurs à BF3. Nous avons pris beaucoup de soin pour éliminer les parasites électriques et rendre leur taux négligeable vis-à-vis du taux de coïncidences, lequel était environ 2 par heure ; pour cela, l'ensemble de l'appareillage a été enfermé dans une cage de Faraday donnant un affaiblissement des champs extérieurs de l'ordre de 100 db entre 10 kC/s et 500 MC/s.

Les corrections calculées ou mesurées pour les empilements d'impulsions dues aux α de la radioactivité de l'uranium, pour les fissions thermiques dues au bruit de fond neutronique, pour les coïncidences accidentelles, etc... étaient négligeables et leur valeur totale n'excédait pas 1 %. Bien entendu aucune correction d'anisotropie ne doit être faite.

Le nombre total des fissions spontanées enregistrées fut de 7 500 environ, et le nombre de coïncidences fut voisin de 1 300.

Nous avons ainsi obtenu

$$^{238}_{92}\bar{\nu}\ (\text{spontané}) = 2{,}10 \pm 0{,}08$$

en prenant toujours pour base

$$^{236}_{92}\bar{\nu}\ (0{,}025 \text{ eV}) = 2{,}47 \pm 0{,}03.$$

VIII. **Discussion des résultats.** — 1° Valeur de référence pour $\bar{\nu}$.

— Ainsi qu'il a été dit précédemment toutes nos mesures de se $\bar{\nu}$ rapportent au nombre moyen de neutrons prompts $^{23\bar{3}}_{92}\bar{\nu}$ (0,025 eV) émis dans la fission de ^{235}U induite par des neutrons thermiques. Nous avons pris cette quantité égale à $2{,}47 \pm 0{,}03$ (« World consistent set » B.N.L. 325). Ce faisant, nous négligeons les neutrons retardés de la fission thermique de ^{235}U, mais l'erreur ainsi introduite ; 0,7 % est beaucoup plus petite que toutes les erreurs de mesure.

De plus, une légère incertitude plane encore sur la valeur absolue de $^{236}_{92}\bar{\nu}$ (0,025 eV). Moat et coll. [35] ont trouvé récemment une valeur aussi faible que $2{,}326 \pm 0{,}053$ pour des neutrons de 75 keV, par comparaison avec la fission spontanée du ^{252}Cf pour laquelle ils avaient obtenu $\bar{\nu} = 3{,}64 \pm 0{,}07$. Kenward et coll. [36] ont mesuré $^{236}\bar{\nu}$ (0,025 eV) $= 2{,}404 \pm 0{,}048$ et calculé $^{236}\bar{\nu}$ (0,025 eV) $= 2{,}46 \pm 0{,}025$ à partir des mesures de η et de α. Les deux valeurs données par Kenward sont en accord avec celle préconisée par le B. N. L. 325, mais la valeur donnée par Moat est de 6 % inférieure.

Il est intéressant de noter que la même source de neutrons calibrée a été utilisée dans les expériences respectives de Mat et Kenward, néanmoins l'accord entre les deux résultats n'est pas très bon.

2° Mesures a 14,2 MeV (Tableau I). — L'accord entre les diverses mesures d'une même quantité est généralement bon, compte tenu des marges d'erreur annoncées ; toutefois les valeurs données

TABLEAU I

Fission induite

Auteur	Énergie du neutron incident	${}^{238}U + n$ ${}^{239}_{92}\bar{\nu}$	${}^{232}Th + n$ ${}^{233}_{90}\nu$	${}^{239}Pu + n$ ${}^{240}_{94}\bar{\nu}$
—	—	—	—	—
		${}^{239}_{92}\bar{\nu}$ (3,1 MeV) =		
Hanson [24], [25]	Spectre de fission	2,89 ± 0,12*		
Kurzminov [27]	de ${}^{235}U$	2,80 ± 0,07*		
Présent travail [1]	$\overline{E} = 3,1$ MeV	2,93 ± 0,075		
	14,2 MeV	${}^{39}_{92}\bar{\nu}$ (14,2 MeV) =	${}^{233}_{90}\bar{\nu}$ (14,2 MeV)	${}^{24}_{94}\bar{\nu}$ (14,2 MeV)
Graves [14]		3,5 ± 0,15		
Johnstone [13]		4,13 ± 0,25		
Flerov [12]		4,5 ± 0,32		
Flerov [11]		4,45 ± 0,35		
		4,64 ±		
Présent travail [4], [15], [16], [17]		4,55 ± 0,15	4,64 ± 0,2	4,75 ± 0,4
Smirenkin [18]				4,61 ± 0,2*

Les valeurs marquées d'un astérisque ont été corrigées pour tenir compte de légères différences d'énergie des neutrons induisant les fissions.

par Johnstone [13] et surtout par Graves [14] pour l'Uranium 238 sont en accord difficile avec les mesures plus récentes. Il est difficile de se faire une idée sur la valeur de ces résultats [13] et [14] puisqu'il s'agit d'expériences non publiées, les résultats seuls apparaissant dans un rapport de Leachman à la Conférence de Genève, 1958. La valeur donnée par Smirenkin pour des neutrons de 15 MeV a été corrigée selon l'équation $\nu = \nu_0 + 0,12\,E$ afin de la comparer plus aisément aux autres mesures, lesquelles ont été faites avec des neutrons de 14 à 14,2 MeV.

3° Mesure sur l'uranium 238 avec un spectre de fission. — Les valeurs données par Hanson [24], [25] et par Kuzminov [27] ont été corrigées pour tenir compte de légères différences entre les spectres d'énergie des neutrons utilisés par ces auteurs et le spectre de fission de ${}^{235}U$; une discussion détaillée de ces corrections est donnée dans [1]. L'accord entre les 3 valeurs présentées dans le tableau I est satisfaisant.

4° Mesure sur la fission spontanée de ${}^{238}U$. — Le tableau IV montre un très bon accord des deux mesures de ${}^{238}_{92}\bar{\nu}$ (spont.) obtenues récemment au moyen de la technique des coïncidences par Kuzminov [28] et par nous-mêmes [1]. Le résultat de Geiger et Rose, obtenu d'une manière moins directe est en accord satisfaisant avec les mesures utilisant la technique des coïncidences.

Le tableau II donne diverses mesures du taux de production de neutrons par un bloc d'Uranium 238. L'accord entre les différents résultats est assez bon si on excepte ceux de Sharff [31] qui sont assez anciens, et de Kuzminov [28].

TABLEAU II

Auteur	Nombre de neutrons produits par kg d'U et par seconde
—	—
Fermi [29]	15
Scharff [31]	17,5
Kuzminov [28]	17,9 ± 0,55
Pose [32]	15,4
Waltner [37]	15,3 ± 0,6
Hanson [33]	16 ± 1
Rotblatt [33]	14,7 ± 3,6
Littler [20, 21]	14,96 ± 0,48
Edge [22]	15,6 ± 1,2
Richmond [20]	14,88 ± 0,22
Moyenne pondérée des 6 dernières valeurs	14,95 ± 0,2

Il existe une contradiction flagrante entre le résultat de ce dernier auteur :

$$17,9 \pm 0,55 \text{ n kg}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

et ceux par exemple de Littler :

$$14,96 \pm 0,48 \text{ n kg}^{-1}\text{ s}^{-1} \text{ [21], [20]}$$

ou de Richmond [20]

$$14,88 \pm 0,22 \text{ n kg}^{-1}\text{ s}^{-1}.$$

De plus, dans l'article cité en référence [28] on calcule le nombre de fissions émises par kg d'U et

par seconde, à partir du nombre de neutrons émis par kg d'U et par seconde et de la valeur de $\bar{\nu}$ mesurée par la technique des coïncidences ; le résultat est significativement plus grand que celui obtenu par d'autres auteurs (Tableau III).

TABLEAU III

Auteur	Nombre de fissions par kg d'U et par seconde
Segré [29]	6,9 ± 0,24
Whitehouse [23]......	6,75 ± 0,4
Flerov [30]	5,5 ± 0,8
Kurminov [28]	8,6 ± 0,4
Moyenne des deux premières valeurs	6,82 ± 0,2

Nous supposons donc que la mesure faite par Kuzminov du taux de production de neutrons est erronée. La première ligne du Tableau IV donne la valeur de $\bar{\nu}$ obtenue en faisant le quotient $\bar{\nu} = \overline{N}/\lambda$.

$\overline{N}$ étant la moyenne des cinq dernières valeurs du Tableau II et, λ la moyenne des deux premières valeurs du Tableau III. On obtient ainsi :

TABLEAU IV

Auteur	Nombre de neutrons par fission spontanée de ^{238}U
Quotient des moyennes données dans les tableaux I et II	$\frac{14{,}95}{6{,}82} = 2{,}19 \pm 0{,}075$
Geiger et Rose [34]	2,30 ± 0,20
Kurminov [28]	2,10 ± 0,10
Présent travail [1]	2,10 ± 0,08

$^{238}_{92}\bar{\nu}$ (spont.) $= 2{,}19 \pm 0{,}085$ (*) valeur en bon accord avec celles obtenues par la technique des coïncidences.

Nous tenons à exprimer nos très sincères remerciements à MM. Jousseaume et Tocquer pour l'assistance technique dévouée et efficace qu'ils nous ont apportée tant pour la réalisation des expériences que pour la conduite et la maintenance du générateur de neutrons.

(*) Cette erreur a été calculée comme si les différentes mesures de ν étaient indépendantes, ce qui n'est pas tout à fait exact puisque la même source étalon a été utilisée dans plusieurs d'entre elles.

Manuscrit reçu le 11 mars 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Sher (R.) et Leroy (J.), A paraître dans *J. nuclear Energy*.
[2] Terrell (J.), *Phys. Rev.*, 1959, **113**, 527-541.
[3] Terrell (J.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 783.
[4] Blaise (S.), Gaudin (M.), Joly (R.), Leroy (J.) et Vendryes (G.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 66.
[5] Brolley (J. E.) et Dickinson, *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 640.
[6] Brolley (J. E.) et Dickinson, *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 159.
[7] Henkel (R. L.) et Brolley (J. E.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1292.
[8] Bat (G. A.) et Kudrin (L. P.), *Atomnaya Energiya*, 1957, **3**, n° 7, 15.
[9] Diven, Martiv, Taschek et Terrell, Communication personnelle.
[10] Smith (R. K.), Henkel (R. L.) et Nobles (R. A.), Los Alamos Scientific Laboratory, Communication personnelle.
[11] Flerov (N. N.) et Tamanov (E. A.), *Atomnaya Energiya*, 1958, **5**, n° 6‘ 654.
[12] Flerov (N. N.) et Taltszin (V. M.), *Atomnaya Energiya*, 1958, **5**, n° 6, 653.
[13] Johnstone (J.), A. E. R. E., Harwell, 1956 non publié : cité par Leachmann (R. B.), Conférence de Genève, 1958, 15/P/2467.
[14] Graves (E. R.), Los Alamos, non publié, cité par Leachmann (R. B.), Conférence de Genève, 1958, 15/P/2467.
[15] Gaudin (M.) et Leroy (J.), Conférence sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique. Rapport P/1186 B.
[16] Leroy (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **247**, 200-202.
[17] Leroy (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **248**, 954-956.
[18] Smirenkin (G. M.) et coll., *Atomnaya Energiya*, 1958, **4**, 188-190.
[19] Watt (B. E.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 1037.
[20] Richmond (R.) et Gardner (B. J.), A. E. R. E., R/R 2097, 1957.
[21] Littler (D. J.), *Proc. Phys. Soc.*, London, 1952, A **65**, 203.
[22] Edge, *Austral. Physics*, 1956, **9**, n° 4.
[23] Wihtehouse (W. J.) et Galbraith (W.), *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 429.
[24] Hanson (G.), rapporté par Leachmann (R. B.), Rapport P/665 de la Conférence Internationale sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique, 1958.
[25] Hanson (G.), Rapport P/592 de la Conférence Internationale sur l'utilisation pacifique de l'énergie atomique, 1958.
[26] Hughes (D. J.) et Schwarz (R. B.), B. N. L. 325 (2nd Ed.), 1958.
[27] Kuzminov (B. D.), Kutzayeva (L. S.) et Bondarenko (I. C.), *Soviet Journal of Atomic Energy*, 1958, **4**, 187.
[28] Kuzminov (B. D.), Kutzayeva (L. S.), Nesterov (V. G.), Prokhorova (L. I.) et Smirenkin (G. P.), *J. Phys. Expér. Théor. U. R. S. S.*, 1959, **37**, 2(8), 406-412.
[29] Segre (E.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 21.
[30] Flerov (G. N.), *J. Phys. Expér. Théor. U. R. S. S.* 1955, **28**, 503.
[31] Sharff (G.), Goldhaber et Kaiber (G. S.), *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 229.
[32] Pose (H.), *Z. Physik*, 1943, **121**, 293.
[33] Diven (B. C.), Martin (H. C.), Taschek (R. F.) et Terrell (J.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 1012.
[34] Geiger (K. W.) et Rose (D. C.), *Canad. J. Physics*, 1954, **32**, 498.
[35] Moat (A.), McTaggart (M. H.) et Mather (D. S.), A. W. R. E., NR/P-1/59, avril 1959.
[36] Kenward (C. J.), Sanders (J. E.) et Richmond (R.), A. E. R. E., R/R 2212, 1957.
[37] Waltner (A. W.) et Leonard (B. E.), *J. Nuclear Energy*, 1959, **11**, n° 1, 1.

EXCITATION SÉLECTIVE D'ÉMISSIONS MOLÉCULAIRES PAR LES ATOMES MÉTASTABLES DE GAZ RARES

Par L. HERMAN et D. RAKOTOARIJIMY
Observatoire de Paris-Meudon

Résumé. — On expose une étude quantitative de l'intensité des spectres d'émission de CO et N_2 dilués dans un gaz rare. On obtient une excitation sélective dans les systèmes $d^3\Pi$ — $a^3\Pi$ et $a'^3\Sigma$ — $a^3\Pi$ de la molécule CO et dans le système $B^3\Pi$ — $A^3\Sigma$ de la molécule N_2. Les bandes correspondant à certains niveaux de vibration des états électroniques supérieurs sont fortement exaltées. Ces niveaux correspondent à l'excitation de résonance par choc d'un atome métastable X (^3P) avec une molécule normale CO ou N_2.

Pour vérifier cette hypothèse, on a remplacé la distribution d'intensité par la distribution des populations pour CO. Les probabilités de transition ont été calculées par la méthode de Miss Pillow pour les bandes $d^3\Pi$ — $a^3\Pi$. Le niveau à $v = 5$ de l'état $d^3\Pi$ de CO est environ 4 fois plus peuplé que les niveaux de vibration voisins, ce qui confirme bien l'existence d'une excitation de résonance.

Abstract. — A quantitative study is made of the intensity of the emission spectra of CO and N_2 diluted in rare gases. A selective excitation is obtained in the $d^3\Pi$ — $a^3\Pi$ and $a'^3\Sigma$ — $a^3\Pi$ systems of the CO molecule and in the $B^3\Pi$ —$A^3\Sigma$ system of the N_2 molecule. Selective vibrational levels of the upper electronic states are strongly enhanced. They correspond to the resonance excitation by collision of the metastable X (^3P) atoms with the normal CO and N_2 molecules.

A check of this hypothesis has been made for CO, using the population distribution instead of the intensity distribution. The relative vibrational transition probabilities of the $d^3\Pi$ — $a^3\Pi$ bands have been calculated by Pillow's method. The $v' = 5$ level of the $d^3\Pi$ CO state shows an excess population of about 4 and confirms the existence of a resonance excitation.

On sait que, pendant une collision, un atome excité (métastable) A peut céder la totalité de son énergie électronique à un atome B à l'état fondamental. Celui-ci peut acquérir de l'énergie cinétique de translation ou de vibration, en plus de l'énergie électronique. C'est ce que l'on appelle les collisions de seconde espèce [1]. Lorsque l'excitation de l'atome A est obtenue par absorption de rayonnement, on a une « fluorescence sensibilisée ». Dans ce cas, le coefficient d'absorption est généralement élevé et la concentration à l'état excité petite. Pour pouvoir être observé, le transfert d'énergie de A vers B doit avoir une probabilité élevée. Des processus semblables sont également possibles lorsque l'atome A est un ion positif. Ces ions existent dans la décharge et on n'a pas à les produire par absorption de rayonnement. Dans le cas de spectres d'étincelle, on observe ainsi de nombreux renforcements en présence de gaz rares. Par exemple, les raies Cu *II* à niveau initial $^3D_1$ et les raies Al *II* à niveau initial 5 ^3D sont fortement exaltées par l'ion Ne^+ ($^1S_0$) [2]. Cet effet est très sélectif et entraîne une augmentation de l'intensité de plus de 30 fois par rapport à l'intensité émise en l'absence de gaz rares.

Le cas de transfert d'énergie électronique de l'atome A sur une molécule est plus compliqué. Les molécules, même diatomiques, possèdent un grand nombre de niveaux de vibration et de rotation, et il est souvent possible de trouver plusieurs configurations dont l'énergie est voisine de celle de l'atome excitateur. Des expériences avaient été tentées en vue d'exciter l'émission de la molécule I_2 par les atomes de Tl (7 $^2S_1$), mais sans succès.

Il semble ainsi qu'il existe très peu de cas permettant de mettre en évidence l'excitation d'un état électronique d'une molécule possédant un nombre quantique de vibration déterminé, en accord avec le principe de résonance. Quelques exemples caractéristiques sont signalés par Bernard [3] pour la molécule d'azote et par les auteurs pour la molécule de CO [4].

La présence d'un gaz rare comme diluant a, comme on le sait, plusieurs effets. 1° Pendant la décharge, la température de l'électron est déterminée essentiellement par l'énergie de l'état métastable ; 2° Celui-ci peut provoquer l'excitation des impuretés si les règles de sélection et de résonance sont satisfaites. Le premier effet est bien connu et est utilisé couramment pour obtenir l'excitation préférentielle d'un système de bandes. 3° Lorsque le gaz rare est en quantité suffisante, il réduit le nombre de destructions par collision des particules émettrices avec les particules normales. Ceci est particulièrement important pour les transitions interdites dont l'intensité peut être considérablement augmentée par dilution dans un gaz rare. La désactivation par les atomes du gaz rare est faible en raison de la grande valeur de l'énergie du premier niveau excité qui est généralement

beaucoup plus grande que celle de la plupart des autres atomes. 4° Les atomes métastables du gaz rare et ceux de l'impureté (oxygène) subissent de nombreuses collisions avant d'être désactivés. Les raies interdites se trouvent ainsi élargies dissymétriquement et le rayonnement émis est celui d'une quasi-molécule. Cette transition moléculaire est située près de la raie interdite. Son intensité peut être mille fois plus grande que celle de la raie, car la transition moléculaire n'est pas interdite.

Ainsi, pour exciter les états à grande énergie électronique (ions), on ajoute de l'hélium. De même, la dilution de l'oxygène et de l'azote permet d'observer aisément les raies aurorales de [OI] et les bandes d'intercombinaison de N_2. L'intensité d'émission de cette transition interdite est alors du même ordre que celle des transitions permises. Grâce à cet artifice, la population des états métastables de l'oxygène, par exemple, peut dépasser un million de fois celle de l'état initial d'une raie permise.

Ces actions multiples des gaz rares rendent souvent difficile la mise en évidence de l'excitation directe par leurs atomes métastables. Ayant remarqué l'excitation sélective dans les bandes du système $d\ ^3\Pi - a\ ^3\Pi$ de la molécule CO [4], nous avons fait une étude systématique du spectre de cette molécule émis en présence de chacun des cinq gaz rares (He, Ne, A, Kr, X). Nous avons fait également une étude fragmentaire sur les mélanges $N_2 + X$. Nous donnerons ci-dessous les résultats obtenus.

SYSTÈME $d\ ^3\Pi - a\ ^3\Pi$ de CO

Dispositif expérimental. — Dans toutes les expériences décrites ici, on a utilisé le même tube à décharge. Il était en forme de U, la partie horizontale ayant environ 60 cm de long et 2,5 cm de diamètre. Ce tube était rempli de gaz rare sous la pression d'environ 4 mm de Hg. L'oxyde de carbone était produit par décomposition par la chaleur de l'oxalate de sodium solide, placé dans une tubulure verticale qui était en communication avec le tube à décharge. Après le scellement et avant l'addition de CO, on faisait fonctionner le tube sous une tension alternative de 3 000 V et un courant de 30 mA. Au bout d'un temps qui variait de 30 minutes à quelques heures, toute les impuretés étaient adsorbées par les électrodes et le gaz apparaissait très pur. On ajoutait alors au gaz rare une petite quantité d'oxyde de carbone. On photographiait ensuite le spectre de la colonne positive à des intervalles de temps réguliers à l'aide d'un spectrographe à trois prismes en flint ayant un objectif ouvert à f/10, de 120 cm de distance focale. Au début, tous les tubes montraient le même spectre, identique à celui émis par l'oxyde de carbone pur. Ce n'est que lorsqu'il ne restait plus que très peu de CO que des changements rapides apparaissaient. Ils se manifestaient par l'apparition de raies caractéristiques du gaz rare et par des modifications de la répartition d'intensité dans les spectres moléculaires de CO ou CO^+. Nous allons passer en revue les résultats obtenus pour chaque gaz rare.

He + CO. — Le spectre émis est essentiellement caractérisé par la présence de bandes intenses du système cométaire de CO^+, $A\ ^2\Pi_i - X\ ^2\Sigma^+$. Pour les concentrations élevées en CO, en observe de faibles bandes de C_2 (Swan). L'énergie électronique de l'atome métastable He ($^3P_2^0$) serait suffisante pour ioniser CO. En réalité, l'émission de CO^+ est due à l'excitation par choc électronique de CO ($X\ ^1\Sigma$). On s'expliquerait ainsi le fait que lorsque l'on remplace l'hélium par le néon, le spectre de CO^+ ne change pas essentiellement.

Ne + CO. — Dans l'ensemble, le spectre de l'oxyde de carbone ressemble à celui émis en présence d'hélium. La principale différence vient de la plus grande intensité des bandes triples. L'énergie de l'atome métastable Ne ($^3P_2^0$) est de 134 043 cm^{-1}, alors que celle de CO^+ ($A^2\ \Pi_i$) est de 133 380 cm^{-1} ; on s'attendrait à une excitation sélective des bandes à $v' = 0$. Cet effet n'est pas très prononcé ; seules, des mesures précises pourraient le mettre en évidence.

A + CO. — Lorsque la teneur en CO est suffisamment petite, on observe les bandes des triplets, d'Asundi et d'Angström. Entre 5 000 Å et 6 500 Å, on n'observe pas de répartition sélective d'intensité dans les séquences.

Kr + CO. — Ici, les bandes d'Angström ont pratiquement disparu et il ne reste que les triplets et quelques bandes d'Asundi. La répartition de l'intensité est semblable à celle observée dans l'argon.

X + CO. — Pour une faible teneur en CO, on observe seulement les systèmes $d\ ^3\Pi_i \to a\ ^3\Pi_r$ et $a'\ ^3\Sigma^+ \to a\ ^3\Pi_r$ (Asundi). L'excitation des niveaux de vibration est très sélective pour le premier système : comparées à l'émission dans CO pur ou dans les mélanges de CO et de gaz rares autres que X, les bandes à $v' = 5$ sont considérablement renforcées. On observe un renforcement marqué, quoique moins prononcé, dans le système d'Asundi, pour $v' = 11$. La figure 1 montre bien l'excitation sélective de ces niveaux de vibration.

La figure 2 permet de comparer l'ensemble des résultats décrits ci-dessus.

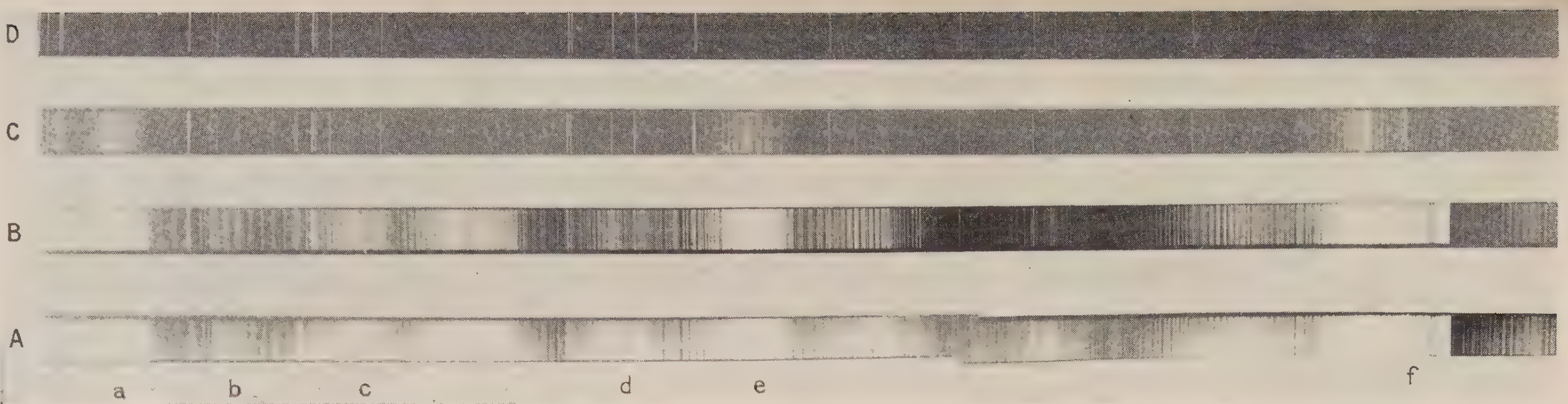


Fig. 1. — Les spectres A, B, C et D correspondent à des proportions variées de CO dans X.
a, Asundi (11, 2) ; *b*, Asundi (8, 0) ; *c*, Asundi (10, 1) ; *d*, Asundi (9, 0) ;
e, Asundi (11, 1) ; *f*, Triplets (5, 0). On voit l'exaltation des bandes d'Asundi à $v' = 11$ et des triplets à $v' = 5$.

Fig. 2. — Spectre de CO obtenu en présence des cinq gaz rares entre 5 550 et 4 950 Å
a et *k*, bandes d'Angström (0,3) et (0,2) ; (*b*, *c*, *d*) (*e*, *f*, *g*), (*h*, *i*, *j*) et (*l*, *m*, *n*) triplets (6,1), (5,0) (7,1) et (8,1),
On peut constater l'effet prononcé du xénon sur les bandes $d^3\Pi - a^3\Pi$ à $v' = 5$.

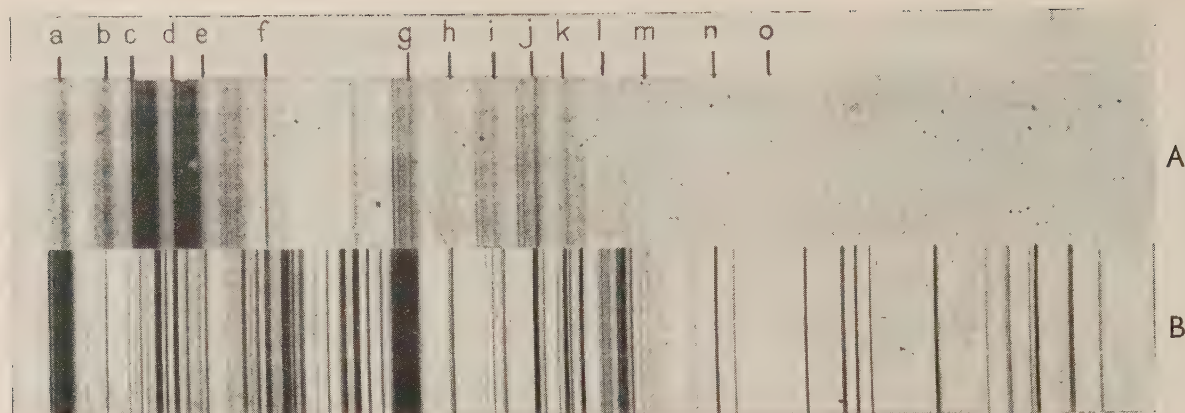


Fig. 3. — Spectre de l'azote émis par la colonne positive en présence de xénon.
A, spectre émis avec des traces de N_2 ; B, spectre émis avec beaucoup de N_2 ;
a, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, bandes (5,2), (6,3), (7,4), (8,5), (9,6), (10,7) du premier système positif ;
g, *h*, *i*, *j*, *k*, *l*, *m*, *n*, bandes (5,1), (6,2), (7,3), (8,4) (9,5), (10,6), (11,7), (12,8) ; *o*, (5,0).
On voit la grande exaltation des bandes à $v' = 5$ pour les faibles concentrations de N_2 (*a* et *g*).

POPULATION DES NIVEAUX DE VIBRATION DES ÉTATS $d\,^3\Pi$ de CO

Pour obtenir une estimation quantitative de l'effet ci-dessus pour le système des triplets, nous avons effectué des mesures d'intensité relative sur les bandes (2,0), (3,0), (4,0), (5,0), (6,0). Les résultats obtenus figurent dans le tableau I. Dans les deux premières colonnes, figurent les nombres quantiques de vibration, dans la troisième, les longueurs d'ondes. Dans la colonne suivante, on a porté les intensités pour une population constante calculée par la méthode de Miss Pillow [5]. Dans l'avant-dernière colonne figurent les intensités relatives mesurées et, dans la dernière colonne, les populations relatives

$$N(v') = \frac{I(v'v'')\ (T)}{I(v'v'')\ (T = \infty)}$$

TABLEAU I

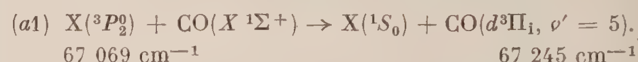
Population relative des niveaux de vibration de l'état électronique $d\,^3\Pi$, v'

v'	v''	λ(Å)	$I(T = \infty)$	$I(v'v'')$	$N(v')$
2	0	6 433	16,2	16	0,99
3	0	6 010	34,8	46	1,32
4	0	5 670	61,6	115	1,87
5	0	5 330	90	400	4,44
6	0	5 070	99	81	0,82

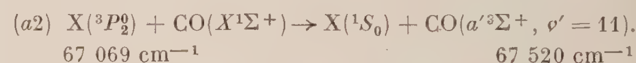
On voit ainsi que le niveau $v' = 5$ est 5,4 fois plus peuplé que $v' = 6$ et 2,4 fois plus que $v' = 4$. Nous pouvons donc conclure à l'existence d'une excitation sélective des bandes, vraisemblablement par les atomes métastables de $X(^3P_2^0)$.

PROCESSUS D'EXCITATION

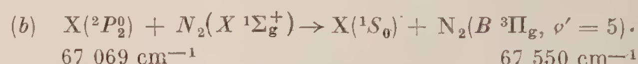
Les collisions entre les atomes métastables et les molécules normales de CO et N_2 s'écrivent :



(a1) $X(^3P_2^0) + CO(X\,^1\Sigma^+) \rightarrow X(^1S_0) + CO(d^3\Pi_i, v' = 5)$.
67 069 cm^{-1} 67 245 cm^{-1}



(a2) $X(^3P_2^0) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow X(^1S_0) + CO(a'^3\Sigma^+, v' = 11)$.
67 069 cm^{-1} 67 520 cm^{-1}



(b) $X(^2P_2^0) + N_2(X\,^1\Sigma_g^+) \rightarrow X(^1S_0) + N_2(B\,^3\Pi_g, v' = 5)$.
67 069 cm^{-1} 67 550 cm^{-1}

Dans la réaction (a1) la différence d'énergie ΔE est seulement de 175 cm^{-1}, soit 0,022 eV ; dans, la réaction (a2), la différence est plus importante : $\Delta E = 451$ cm^{-1}, soit 0,055 eV. Pour $N_2(B\,^3\Pi, v' = 5)$, ΔE est égal à 485 cm^{-1}, soit 0,06 eV et pour $v' = 6$, $\Delta E = 0,13$ eV. Ce petit défaut d'énergie électronique est facilement comblé par l'énergie cinétique de $X(^3P_2^0)$, la température du gaz étant de l'ordre de quelques centaines de degrés. Les études antérieures faites sur le transfert d'énergie entre atomes montre qu'un écart de 0,1 eV est suffisant pour que l'effet de résonance soit considérablement réduit. Dans les cas utilisés ici, on a donc un important effet de résonance.

Nous avons vérifié expérimentalement cette excitation sélective pour la molécule N_2.

SYSTÈME $B\,^3\Pi$ — $A\,^3\Sigma$ de N_2.

L'effet des gaz rares sur le spectre N_2 a été signalé par plusieurs auteurs [3]. On trouve une augmentation de la température apparente de vibration du premier système négatif, avec l'hélium ; une excitation sélective des bandes à $v' = 0$ et une augmen-

tation de la température de rotation du deuxième système positif, avec l'argon ; une perturbation des bandes du premier système positif, avec X : les bandes à $v' = 5$ et à $v' = 11$, 12, 13 sont fortement exaltées.

Ces observations sont qualitatives et il serait intéressant d'obtenir une estimation quantitative de la population relative des différents niveaux de vibration de l'état initial $B\ ^3\Pi$. D'autre part, le niveau $v' = 5$ correspond bien à l'excitation par l'atome métastable $X(^3P_2^0)$, mais non les niveaux $v' = 11$, 12 et 13, pour lesquels on a cherché un processus compliqué d'émission, peu vraisemblable d'ailleurs.

Nous avons effectué avec l'azote une expérience similaire à celle faite précédemment avec X + CO. Le résultat obtenu est illustré par la reproduction de la figure 3.

Dans l'ensemble, on observe ici, comme pour CO, une évolution du spectre visible de l'azote lorsque sa pression partielle diminue. Celle-ci est particulièrement marquée pour le premier système positif. Pour une concentration élevée de N_2, le spectre ressemble évidemment à celui de l'azote pur : dans chaque séquence, l'intensité des bandes varie de façon monotone, en passant par un seul maximum lorsque λ diminue. Pour des traces d'azote, on a une augmentation de l'intensité des bandes $v' = 5$, soit λ 6 129 Å [5,1] et λ 6 706 Å [5,2]. Pour les concentrations intermédiaires, on a une augmentation de l'intensité des bandes à $v' = 7$ et 8 au lieu de $v' = 5$. Par contre, nous ne retrouvons pas de bandes intenses à $v = 11$ et 12 qui sont si caractéristiques de l'azote actif.

Nous pouvons conclure que l'effet spécifique du xénon obtenu avec les plus grandes dilutions de l'azote, est bien dû à l'excitation par les atomes métastables $X(^3P_2^0)$. L'augmentation de l'intensité des bandes à $v' = 7$ et 8, lorsque la teneur en N_2 augmente, doit être attribuée à un processus différent.

RÈGLE de WIGNER (conservation du spin)

Cette règle est valable pour les collisions entre deux atomes. Comme on le sait, elle concerne la variation du spin résultant : le spin total ne devant pas changer pendant la collision. Toutefois, de nombreuses exceptions ont été trouvées à cette règle.

Dans le cas de collisions entre un atome et une molécule, au lieu de courbes de potentiel, on a des surfaces de potentiel et les règles de sélection ne sont pas valables, en particulier la règle de Wigner.

Remarquons toutefois que, dans le cas des processus (a1) et (a2), les molécules hypothétiques XC et XO ont une très faible énergie de dissociation et le transfert de l'énergie aura lieu sans décomposition de CO. On se rapproche ainsi du cas d'excitation par collision entre atomes.

Rappelons que pour $X(^3P_2^0)$, $CO(X\ ^1\Sigma^+)$, $X(^1S_0)$ et $CO(d\ ^3\Pi_i)$, les spins sont respectivement $S_1 = 1$; $S_2 = 0$; $S_3 = 0$; $S_4 = 1$, et $S_1 + S_2 = S_3 + S_4$. On a une situation semblable pour la réaction (b). Ainsi, dans les réactions étudiées ici, le spin total reste inchangé au cours de la collision.

Ce travail a été effectué grâce à l'aide de l'Office Européen de l'Air Research and Development Command.

Manuscrit reçu le 3 juin 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Mitchell (A. G. G.) et Zemansky (M. W.). Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge, 1934, 59.
[2] Duffendack (O. S.) et Thomson (K.). *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 106.
[3] Bernard (R.). *Ann. Physique*, 1940, **13**, 1. Duffendack (O. S.), Revans (R. W.) et Roy (A. S.). *Phys. Rev.*, 1934, **45**, 807. Toussain (M.). *Z. Physik*, 1923, **19**, 271.
[4] Herman (L.) et Herman (R.). *Revue Universelle des Mines*, 1959, **15**, 261. Voir également O. Oldenberg, *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 786.
[5] Pillow (M. E.). et Rowlatt (A. L.) *Proceedings of the Physical Society*, 1960, **75**, 162.

CALCUL DU CHAMP DE FORCE ET INTERPRÉTATION DES SPECTRES DE VIBRATION DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE (CH_3OH, CH_3OD, CD_3OH ET CD_3OD)

Par Monique MARGOTTIN-MACLOU,
Laboratoire d'Infra-Rouge (Laboratoire de Chimie-Physique), Faculté des Sciences de Paris.

Résumé. — On détermine le champ de force de valence de l'alcool méthylique, en faisant l'hypothèse qu'il dérive d'un potentiel harmonique. Le calcul est conduit selon la méthode de Wilson, complétée par une méthode d'itération.
Le champ de force calculé permet d'obtenir les fréquences de vibration de CH_3OH, CH_3OD, CD_3OH et CD_3OD avec une erreur moyenne de 0,5 % par rapport aux fréquences observées dans ces alcools à l'état gazeux.
On discute l'utilisation du critère de la « localisation de l'énergie » comme base d'une nomenclature des modes normaux de vibration.

Abstract. — The valence force field of methyl alcohol has been determined using a harmonic potential hypothesis. The calculation is carried out according to Wilson's method, completed by an iteration method.
From the calculated force field, the vibration frequencies for CH_3OH, CH_3OD, CD_3OH and CD_3OD were obtained with a mean error of 0.5 % relative to the observed frequencies in the gaseous state.
The use of the " energy localization " criterion as a basis for the notation concerning normal modes of vibration is discussed.

Introduction. — Nous avons effectué l'analyse vibrationnelle des quatre molécules d'alcool méthylique : CH_3OH, CH_3OD [1], CD_3OH [1] et CD_3OD [1] en utilisant les méthodes de calcul élaborées en particulier par Eliashevich [1] et Wilson [2].

Les fréquences de vibration de ces quatre molécules calculées en utilisant le champ de force que nous avons déterminé sont en accord avec les fréquences observées dans ces alcools à l'état gazeux.

L'interprétation du spectre de vibration du méthanol qui découle de cette analyse peut servir à l'interprétation générale des spectres de vibration des autres alcools.

Un tel calcul peut également être la base d'une étude du champ de force dû à la liaison hydrogène, étude que nous avons abordée et qui fera l'objet d'une publication ultérieure [31].

***

Un calcul de vibration pour cette molécule a été déjà effectué par C. Tanaka, K. Kuratani et S. I. Mizushima [3]. Mais ceux-ci ont calculé seulement les cinq basses fréquences appartenant au type de symétrie A' pour CH_3OH, CH_3OD et CD_3OH, en utilisant un champ de force du type d'Urey-Bradley.

Nous avons préféré pour notre part l'hypothèse du champ de force de valence.

(1) Ces alcools nous ont été fournis par Mme Corval, du laboratoire de M. Viallard. Nous les remercions vivement.

I. **Paramètres moléculaires. Coordonnées internes.** — 1. Paramètres moléculaires. — Nous

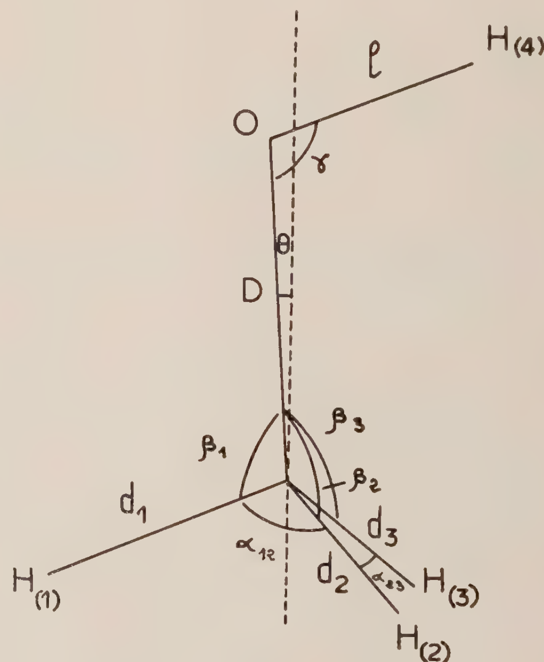


Fig. 1.

avons utilisé comme valeurs des paramètres moléculaires à l'équilibre celles déduites par Ivash et

Dennison [4] de l'étude de spectres de microondes ([2]). Les notations sont indiquées sur la figure 1.

$$d^0 = 1{,}093 \text{ Å (supposé)}$$
$$D^0 = 1{,}434 \text{ Å}$$
$$l^0 = 0{,}937 \text{ Å}$$
$$\gamma^0 = 105^o56'$$
$$\alpha^0 = 109^o28'$$

(ces auteurs donnent 109°30', mais l'adoption de l'angle tétraédrique n'apporte pas d'effet appréciable sur les constantes de force calculées ni sur la description des coordonnées normales comme combinaisons linéaires des déplacements des atomes).

Distance de l'oxygène à l'axe du groupe méthyl : 0,079 Å ce qui donne :

$$\beta^0 = \beta_1^0 = 106^o18'55''$$
$$\beta'^0 = \beta_2^0 = \beta^0_3 = 111^o1'24''$$
$$\theta = 3^o9'5''.$$

Nous adoptons pour les inverses des masses atomiques, les valeurs suivantes :

$$\frac{1}{m_H} = \mu_H = 59{,}7674.10^{22}\ g^{-1}$$
$$\frac{1}{m_D} = \mu_D = 29{,}9067.10^{22}\ g^{-1}$$
$$\frac{1}{m_C} = \mu_C = 5{,}01507.10^{22}\ g^{-1}$$
$$\frac{1}{m_O} = \mu_O = 3{,}76485.10^{22}\ g^{-1}.$$

2. Coordonnées internes de déplacement. — Nous avons choisi les variations des paramètres moléculaires indiqués sur la figure 1.

Δd_1, Δd_2, Δd_3 : Variations des longueurs des liaisons $CH_{(1)}$, $CH_{(2)}$, $CH_{(3)}$ respectivement.

ΔD : Variation de la longueur de la liaison CO.

Δl : Variation de la longueur de la liaison $OH_{(4)}$.

$\Delta\beta_1$, $\Delta\beta_2$, $\Delta\beta_3$: Variations des angles $H_{(1)}CO$, $H_{(2)}CO$ et $H_{(3)}CO$ respectivement.

$\Delta\alpha_{12}$, $\Delta\alpha_{23}$, $\Delta\alpha_{31}$: Variation des angles $H_{(1)}CH_{(2)}$, $H_{(2)}CH_{(3)}$ et $H_{(3)}CH_{(1)}$ respectivement.

$\Delta\gamma$: Variation de l'angle $COH_{(4)}$.

et en outre :

$$\Delta\tau = \frac{\Delta\tau_{16} + \Delta\tau_{26} - \Delta\tau_{36}}{3}$$

([2]) Les valeurs des paramètres déduites par d'autres auteurs [29], [30] sont légèrement différentes, mais toutes font apparaître une inclinaison de la liaison CO par rapport à l'axe du groupe méthyl.

est l'angle de torsion de l'hydroxyle par rapport au groupe méthyl autour de l'axe CO.

On désigne par

τ_{16} : angle dièdre des plans $H_{(1)}CO$ et $COH_{(4)}$,

τ_{26} : angle dièdre des plans $H_{(2)}CO$ et $COH_{(4)}$,

τ_{36} : angle dièdre des plans $H_{(3)}CO$ et $COH_{(4)}$.

Ces angles dièdres sont orientés avec la convention de signe donnée par Decius [5].

Entre les variations des 6 angles α et β formés par les 4 liaisons issues du carbone existe la relation suivante approchée (strictement valable si tous les angles à l'équilibre étaient tétraédriques) :

$$\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{31} + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3 = 0.$$

3. Coordonnées internes symétriques. — Dans sa configuration d'équilibre, la molécule de méthanol appartient au groupe de symétrie C_S. Elle possède donc un seul élément de symétrie, le plan σ qui contient les atomes $H_{(1)}$, C, O et $H_{(4)}$.

Si une opération de symétrie par rapport au plan σ laisse invariante ou change de signe une coordonnée symétrique ou normale, celle-ci sera notée respectivement A' ou A''.

Nous avons choisi comme coordonnées symétriques des combinaisons linéaires normalisées et orthogonales entre elles des coordonnées de déplacement. De plus, les combinaisons linéaires de type A' sont orthogonales à la coordonnée supplémentaire ([3]) :

$$S_9^{A'} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{31} + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3)$$

qui correspond à la relation existant entre les angles α et β.

Dans ces conditions, ainsi qu'il a été indiqué par Wilson [6], on ne tient plus compte de $S_9^{A'}$ dans la suite des calculs. En effet, les éléments $G_{i9}^{A'}$ (et $G_{9i}^{A'}$) de la matrice G (cf. § III) sont nuls.

Les coordonnées symétriques ainsi déterminées sont :

([3]) En fait, c'est à la coordonnée

$$S^{A'} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[(\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{31} + \Delta\beta_1 + \Delta\beta_2 + \Delta\beta_3) + \frac{\theta}{2\sqrt{2}}\left(2\Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{31} - \frac{2\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3}{2}\right)\right]$$

où θ est l'angle, exprimé en radians, entre la liaison CO et l'axe du groupe méthyl, et supposé très petit, que doivent être orthogonalisées les coordonnées de type A'. Elle correspond à la relation existant entre les angles α et β lorsque, à l'équilibre, les angles β_1^0 et β_2^0, β_3^0 sont légèrement différents. Mais nous avons vérifié qu'il suffisait, à l'approximation de nos calculs, d'orthogonaliser les huit coordonnées de type A' à la coordonnée $S_9^{A'}$.

Pour le type A' :

$$S_1^{A'} = \Delta D$$

$$S_2^{A'} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_3)$$

$$S_3^{A'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\Delta\alpha_{12} + \Delta\alpha_{23} + \Delta\alpha_{31} - \Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

$$S_4^{A'} = \Delta l$$

$$S_5^{A'} = \Delta\gamma$$

$$S_6^{A'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta d_1 - \Delta d_2 - \Delta d_3)$$

$$S_7^{A'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

$$S_8^{A'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta\alpha_{23} - \Delta\alpha_{12} - \Delta\alpha_{31})$$

Pour le type A'' :

$$S_1^{A''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta d_2 - \Delta d_3)$$

$$S_2^{A''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\beta_2 - \Delta\beta_3)$$

$$S_3^{A''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta\alpha_{31} - \Delta\alpha_{12})$$

$$S_4^{A''} = \Delta\tau.$$

II. **Choix du champ de force.** — Nous avons adopté l'hypothèse du champ de force de valence. Ce champ de force est donc décrit par des constantes de force de valence, de déformation et d'interaction liaison-liaison, liaison-angle et angle-angle.

Rappelons qu'il est harmonique ; le calcul ne tient pas compte de l'énergie d'interaction entre les vibrations, et entre les vibrations et la rotation.

Bien que l'étude de ces 4 molécules permette en principe de calculer le champ de force complet, nous avons négligé (et ceci rend par ailleurs les calculs plus commodes) quelques constantes de force ou différences de constantes dont l'effet sur les fréquences est supposé de l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales, soit parce qu'elles doivent être *a priori* petites (f_{dl}, $f_{d\gamma}$, $f_{D\beta} - f_{D\beta'}$, $f_{D\alpha} - f_{D\alpha'}$,...) soit parce qu'elles agissent principalement sur des fréquences éloignées (f_{Dd}, f_{Dl}).

Nous avons en définitive effectué les calculs avec le champ de force défini par la matrice f [4] donnée dans le tableau I (voir p. 637).

[4] En fait, les constantes de force $f_{jj'}$ interviennent dans les calculs sous forme de combinaisons linéaires (équation (10)). Les combinaisons linéaires que l'on détermine sont en nombre insuffisant pour que l'on puisse calculer individuellement toutes les constantes $f_{jj'}$. Ceci est lié à l'introduction d'une coordonnée interne supplémentaire.

III. **Rappel des notations et de la formulation de Wilson.** — On note :

R : la matrice colonne des coordonnées internes de déplacement R_j.

S : la matrice colonne des coordonnées internes symétriques S_t.

Q : la matrice colonne des coordonnées internes normales Q_k.

Ces matrices sont reliées par :

$$S = UR \tag{2}$$

et

$$S = LQ \tag{3}$$

où U est une matrice orthogonale dépendant de la symétrie moléculaire et L une matrice non orthogonale.

En fonction des S_t, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle s'écrivent respectivement :

$$2T = \dot{S}' G^{-1} \dot{S} \tag{4}$$

$$2V = S'FS. \tag{5}$$

On recherche la transformation diagonalisante de GF telle que :

$$L^{-1}GFL = \Lambda \tag{6}$$

où Λ est la matrice diagonale constituée des valeurs propres λ_k de GF, qui sont reliées aux fréquences propres de vibrations ν_k exprimées en cm^{-1} par :

$$\lambda_k = 4\pi^2 c^2 \nu_k^2. \tag{7}$$

Les éléments de la matrice L sont les composantes des vecteurs propres de GF. On normalise L à l'aide de la relation :

$$L'FL = \Lambda \tag{8}$$

et L vérifie de plus l'équation suivante :

$$LL' = G. \tag{9}$$

IV. **Le champ de force du méthanol.** — 1. Résultats du calcul. — Ayant établi la matrice F à partir de la matrice f par la relation :

$$F = UfU' \tag{10}$$

et ayant calculé la matrice G [5] par la méthode donnée par Wilson [7], qui utilise des vecteurs d'Eliashevich [1], nous avons déterminé les constantes de force $f_{jj'}$ à l'aide de la méthode d'itération que nous avons précédemment décrite [9].

[5] Pour le calcul de G, on tient compte de l'angle θ entre la liaison CO et l'axe du groupe méthyl. Si on fait $\theta = 0$, on introduit dans G une approximation qui a des effets non négligeables sur certaines fréquences et par suite conduit à des modifications sur certaines constantes de force. Or il est souhaitable de conduire le calcul formel avec le maximum de rigueur, une fois faites les hypothèses fondamentales nécessaires pour la formulation du problème (l'hypothèse en particulier des petits mouvements des noyaux autour de leur position d'équilibre).

TABLEAU I

MATRICE f

	ΔD	Δd_1	Δd_2	Δd_3	$\Delta \alpha_{12}$	$\Delta \alpha_{23}$	$\Delta \alpha_{31}$	$\Delta \beta_1$	$\Delta \beta_2$	$\Delta \beta_3$	Δl	$\Delta \gamma$	$\Delta \tau$
ΔD	f_D	0	0	0	$f_{D\alpha}$	$f_{D\alpha}$	$f_{D\alpha}$	$f_{D\beta}$	$f_{D\beta}$	$f_{D\beta}$	0	$f_{D\gamma}$	0
Δd_1		f_d	f_{dd}	f_{dd}	$f_{d\alpha}$	0	$f_{d\alpha}$	$f_{d\beta}$	0	0	0	0	0
Δd_2			f'_d	f_{dd}	$f_{d\alpha}$	$f_{d\alpha}$	0	0	$f_{d\beta}$	0	0	0	0
Δd_3				f'_d	0	$f_{d\alpha}$	$f_{d\alpha}$	0	0	$f_{d\beta}$	0	0	0
$\Delta \alpha_{12}$					f_α	$f_{\alpha\alpha}$	$f_{\alpha\alpha}$	$f_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$	0	$f_{l\alpha}$	$f_{\alpha\gamma}$	0
$\Delta \alpha_{23}$						f'_α	$f_{\alpha\alpha}$	0	$f_{\alpha\beta}$	$f_{\alpha\beta}$	$f_{l\alpha}$	$f_{\alpha\gamma}$	0
$\Delta \alpha_{31}$							f_α	$f_{\alpha\beta}$	0	$f_{\alpha\beta}$	$f_{l\alpha}$	$f_{\alpha\gamma}$	0
$\Delta \beta_1$								f_β	$f_{\beta\beta}$	$f_{\beta\beta}$	$f_{l\beta}$	$f_{\beta\gamma}$	0
$\Delta \beta_2$									f'_β	$f_{\beta\beta}$	$f_{l\beta}$	$f'_{\beta\gamma}$	0
$\Delta \beta_3$										f'_β	$f_{l\beta}$	$f'_{\beta\gamma}$	0
Δl											f_l	$f_{l\gamma}$	0
$\Delta \gamma$												f_γ	0
$\Delta \tau$													f_τ

$f_{jj'} = f_{j'j}$

Après 3 itérations, nous avons obtenu un champ de force qui permet de calculer les fréquences de vibration avec une erreur moyenne de 0,5 % par rapport aux fréquences observées (0,35 % pour les fréquences de type A' et 0,7 % pour celles de type A'' qui sont d'ailleurs beaucoup plus difficiles à mesurer avec précision). Dans cette détermination de l'erreur moyenne nous ne tenons pas compte de la fréquence de torsion (6).

(6) Un travail récent de Burkhard et Dennison [10] permet de la situer vers 270 cm^{-1} pour CH_3OH.

Mais l'approximation harmonique est dans ce cas particulièrement grossière, étant donné la hauteur assez faible de la barrière de potentiel, 374,8 cm^{-1} d'après Ivash et Dennison [4]. Ceci n'a pas d'influence sur les autres modes de vibration tels que nous les déterminons, c'est-à-dire en les supposant harmoniques et sans interaction entre eux, ni avec la rotation interne, ni avec la rotation globale de la molécule. En effet, la torsion apparaît alors comme parfaitement isolée. Wilson [8] a d'ailleurs indiqué que, lorsque dans une molécule existe une rotation interne, gênée par des barrières de potentiel de hauteurs égales, on peut effectuer le calcul relatif aux vibrations normales en fixant la molécule dans une position donnée arbitraire et en ignorant cette rotation interne.

Les constantes de force calculées constituent le tableau II. Dans le tableau III sont indiquées les fréquences calculées, $\nu_{calc.}$, les fréquences observées dans les gaz, $\nu_{obs.}$, et l'erreur relative en %.

2. Remarques sur le champ de force — *a) Précision des constantes de force calculées.* —

TABLEAU II

Constantes de force $f_{jj'}$ (¹)

$f_d = 4{,}7537.10^5$ dynes/cm	$f_{dd} = -\,0{,}00596.10^5$ dyne/cm
$f'_d = 4{,}8908.10^5$ »	$f_{d\alpha} = 0{,}17806.10^{-3}$ dyne/rad
$f_D = 5{,}2658.10^5$ »	$f_{d\beta} = 0{,}19854.10^{-3}$ »
$f_l = 7{,}5312.10^5$ »	$f_{D\beta} - f_{D\alpha} = 0{,}45723.10^{-3}$ »
$f_\alpha - f_{\alpha\alpha} = 0{,}57551\ .10^{-11}$ dynes.cm/rad²	$f_{D\gamma} = 0{,}38012.10^{-3}$ »
$f'_\alpha - f_{\alpha\alpha} = 0{,}52378\ .10^{-11}$ »	$f_{l\beta} - f_{l\alpha} = 0{,}31517.10^{-3}$ »
$f_\beta - f_{\beta\beta} = 0{,}86251\ .10^{-11}$ »	$f_{l\gamma} = -\,0{,}34885.10^{-3}$ »
$f'_\beta - f_{\beta\beta} = 0{,}81078.10^{-11}$ »	$f_{\alpha\beta} = 0{,}066642.10^{-11}$ dyne.cm/rad²
$f_{\alpha\alpha} + f_{\beta\beta} = 0{,}088757.10^{-11}$ »	$f_{\beta\gamma} - f'_{\beta\gamma} = 0{,}10465.10^{-11}$ »
$f_\gamma = 0{,}76017.10^{-11}$ »	$f_{\beta\gamma} - f_{\alpha\gamma} = 0{,}09472.10^{-11}$ »
$f_\tau = 0{,}0267.10^{-11}$ »	

(¹) Toutes les décimales ne sont pas significatives (cf. § IV-2-*a*).

TABLEAU III

Fréquences calculées et fréquences observées

		CH_3OH			CH_3OD			CD_3OH			CD_3OD		
		ν calc.	ν obs.	Δν %	ν calc.	ν obs.	Δν %	ν calc.	ν obs.	Δν %	ν calc.	ν obs.	Δν %
A'	ν_1	1 039	1 033,5	+ 0,5	1 044	1 039,5	+ 0,4	980	986	— 0,6	977,5	981	— 0,4
	ν_2	2 885	2 883 (*)	+ 0,1	2 885	2 885 (*)	0,0	2 074	2 075	—0,05	2 074	2 074	0,0
	ν_3	1 464	1 455	+ 0,6	1 459	1 458	+ 0,1	1 133	1 133	0,0	1 132	1 136,5	— 0,4
	ν_4	3 695	3 679	+ 0,4	2 707	2 716	— 0,3	3 691	3 680	+ 0,3	2 700	2 718	— 0,7
	ν_5	1 347	1 345	+ 0,15	861	865	— 0,5	1 296	1 297	— 0,1	774	775	— 0,[illegible]
	ν_6	2 984	2 960	+ 0,8	2 984	2 965	+ 0,6	2 209	2 215	— 0,3	2 208	2 213	— 0,2
	ν_7	1 069	∼ 1 070	— 0,1	1 221	∼ 1 210	+ 0,9	858	857	+ 0,1	1 023	1 029	— 0,[illegible]
	ν_8	1 430	1 425	+ 0,35	1 428	1 420	+ 0,6	1 038	—	—	1 064	1 071	— 0,7
A''	ν_1	3 007	∼ 3 000	+ 0,2	3 007	∼ 3 000	+ 0,2	2 224	∼ 2 260	— 1,5	2 224	∼ 2 260	— 1,5
	ν_2	1 148	∼ 1 160	— 1,0	1 148	1 160	— 1,0	882	∼ 890	— 0,9	882	888	— 0,9
	ν_3	1 474	1 475	— 0,1	1 474	1 475	— 0,1	1 074	1 081	— 0,6	1 074	1 083	— 0,8
	ν_4	270	270	0,0	213	—	—	256	—	—	195	—	—

(*) La bande d'absorption correspondante est en résonance de Fermi avec une bande harmonique des bandes vers 1 450 cm⁻¹. Nous avons pris comme fréquence le milieu de l'intervalle de fréquence séparant les deux bandes de résonance.

Toutes les décimales données pour les constantes de force (tableau II) ne sont pas, bien entendu, significatives du point de vue physique. Elles ont été conservées pour éviter les erreurs d'arrondi et permettre de vérifier la conduite des calculs.

Les constantes de force déterminées avec le plus de précision sont les constantes de force de valence et de déformation, diagonales dans la matrice f, et les constantes d'interaction agissant principalement sur des fréquences voisines, par exemple $f_{D\gamma}$ et $f_{D\beta} - f_{D\alpha}$; on peut considérer que le calcul nous les a données à quelques % près.

Les constantes d'interaction agissant sur des fréquences éloignées dans le spectre sont fournies par le calcul avec une imprécision beaucoup plus grande.

b) *Quelques considérations sur les constantes de force de valence des liaisons* CH *et sur les constantes de déformation des angles* α *et* β. — Nous avons essayé d'expliquer les différences des constantes $f_d - f'_d$, $f_\alpha - f'_\alpha$ et $f_\beta - f'_\beta$ et d'en trouver *a priori* le signe et un ordre de grandeur par quelques considérations sur l'aspect électronique des liaisons.

Ainsi que nous l'avons souligné plus haut, la liaison CO est inclinée par rapport à l'axe du groupe méthyl. L'inégalité des angles formée par les liaisons issues du carbone peut être reliée (⁷) à une différence d'hybridation, autour de cet atome, des orbitales contribuant à la formation des

(⁷) Grâce à la relation de Coulson [11], entre l'angle de deux orbitales θ_{ij} et leur taux d'hybridation λ_i et λ_j : $1 + \lambda_i \lambda_j \cos \theta_{ij} = 0$

liaisons CH, et par suite à des différences entre les constantes de force caractérisant les liaisons CH ($f_d - f'_d$), les angles OCH ($f_\beta - f'_\beta$) et les angles HCH ($f_\alpha - f'_\alpha$) ([8]).

Nous pouvons ainsi rendre compte du signe de ces différences.

Par ailleurs, si l'on trace les courbes : constantes de force des liaisons CH d'une part, et des angles CCH d'autre part (valeurs citées par Coulson et par Pullman [12]) en fonction des angles entre les orbitales hybrides autour de l'atome de carbone, on obtient approximativement des droites. Une variation d'angle de 4°43′ entre les orbitales (égale à la différence des angles β° et β′° dans le méthanol) correspond alors à une variation de $0{,}076 . 10^5$ dyne/cm pour les constantes de force de valence et de $0{,}028 . 10^{-11}$ dyne.cm/rad² pour les constantes de force de déformation. Notre calcul nous a amenés à des différences de $0{,}137 . 10^5$ dyne/cm et $0{,}052 . 10^{-11}$ dyne.cm/rad² respectivement dans le méthanol. Ces valeurs sont bien du même ordre de grandeur, et nous obtenons bien le sens des variations des constantes de force.

c) Comparaison de ce champ avec celui obtenu par Mizushima et coll. [3]. — Cette comparaison ressort du tableau IV ([9]). Rappelons que Mizushima n'a calculé que les basses fréquences de type A' pour CH_3OH, CH_3OD, CD_3OH (erreur moyenne : 2,7 %). Les constantes de force relatives aux hautes fréquences de valence n'ont donc pas été évaluées. Enfin, les constantes d'interaction autres que celles données dans le tableau IV apparaissent nulles dans l'hypothèse du champ d'Urey-Bradley.

TABLEAU IV

COMPARAISON DES VALEURS DES HUIT CONSTANTES DE FORCE CALCULÉES PAR MIZUSHIMA ET COLL. AVEC LES VALEURS CORRESPONDANTES QUE NOUS AVONS OBTENUES

	MIZUSHIMA ET COLL. [3] (*)	NOTRE CALCUL
f_D	$5{,}696 . 10^5$ dyne/cm	$5{,}266 . 10^5$ dyne/cm
f_γ	$0{,}758 . 10^{-11}$ dyne.cm/rad²	$0{,}760 . 10^{-11}$ dyne.cm/rad²
$f_\beta - f_{\beta\beta}$ (**)	$0{,}962 . 10^{-11}$ »	$0{,}835 . 10^{-11}$ »
$f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$ (**)	$0{,}467 . 10^{-11}$ »	$0{,}550 . 10^{-11}$ »
$f_{\alpha\alpha} + f_{\beta\beta}$ (*)	$-0{,}058 . 10^{-11}$ »	$0{,}089 . 10^{-11}$ »
$f_{\alpha\beta}$	$-0{,}029 . 10^{-11}$ »	$0{,}066 . 10^{-11}$ »
$f_{D\gamma}$	$0{,}328 . 10^{-3}$ dyne/cm	$0{,}380 . 10^{-11}$ dyne/cm
$f_{D\beta} - f_{D\alpha}$	$0{,}727 . 10^{-3}$ »	$0{,}457 . 10^{-3}$ »
	($f_{D\alpha} = 0$)	

(*) Dans les formules de transformation entre les deux types de champs de force nous avons utilisé les mêmes valeurs des paramètres moléculaires que dans nos calculs (avec θ = 0) en l'absence d'indications données par Mizushima à ce sujet.

(**) Moyenne de $f_\beta - f_{\beta\beta}$ et $f'_\beta - f_{\beta\beta}$, pour notre calcul.

(**) Moyenne de $f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$ et $f'_\alpha - f_{\alpha\alpha}$, pour notre calcul.

(*) De plus $f_{\alpha\alpha} = f_{\beta\beta}$ dans le champ d'Urey-Bradley, d'après les formules de transformation.

V. **Localisation de l'énergie.** — 1. DÉFINITION. — Pour une vibration caractérisée par λ_k, l'énergie potentielle s'écrit :

$$(2V)_k = \lambda_k Q_k^2 \simeq \sum_t L_{tk}^2 F_{tt} Q_k^2 \qquad \frac{\sum_t L_{tk}^2 F_{tt}}{\lambda_k} \simeq 1. \quad (12)$$

Nous disons que, pour une vibration k, l'énergie est « localisée », dans $(2V)_k$, par une coordonnée symétrique S_t si le terme $L_{tk}^2 F_{tt}$ est le terme très prépondérant dans l'expression de $(2V)_k$. Nous disons que, pour une vibration k, l'énergie est « répartie » entre plusieurs coordonnées symétriques S_t, $S_{t'}$, $S_{t''}$, ... si les termes

$$L_{tk}^2 F_{tt}, \quad L_{t'k}^2 F_{t't'}, \quad L_{t''k}^2 F_{t''t''} \ \ldots$$

sont tous du même ordre de grandeur dans l'expression de $(2V)_k$. (*Si* $2 \leqslant k \leqslant n$, pour un type de symétrie donné, t', t'', t''' ... sont des valeurs particulières de t qui sont au maximum au nombre de n.)

2. « LOCALISATION » DE L'ÉNERGIE POUR LES VIBRATIONS DU MÉTHANOL. — Les termes $\frac{L_{tk}^2 F_{tt}}{\lambda_k}$ sont calculés pour les quatre molécules. Ils constituent les tableaux V à VIII pour les vibrations de type A'. Nous ne donnons pas les tableaux correspondant aux vibrations de type A'' pour

([8]) Conjointement, les longueurs des liaisons CH et les angles α devraient avoir des valeurs légèrement différentes. Ceci n'est pas impossible, mais les données de microondes n'ont permis de déterminer les paramètres moléculaires du méthanol qu'en supposant le groupe méthyl symétrique par rapport à son axe.

([9]) Des formules de transformation, faisant intervenir seulement les paramètres géométriques moléculaires, relient les constantes de force introduites dans l'hypothèse du champ de force d'Urey-Bradley et celles introduites dans l'hypothèse du champ de force de valence [32]. Nous avons donc effectué ces transformations sur le champ de force donné par Mizushima pour le comparer au nôtre.

TABLEAU V

LOCALISATION DE L'ÉNERGIE — CH_3OH — TYPE A'

$\left(\text{Éléments } \frac{L_{tk}^2 F_{tt}}{\lambda_k}\right)$

	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8
S_1 valence CO	*0,820*	0,002	0,024	0,000	0,000	0,000	*0,280*	0,007
S_2 valence CH_3	0,001	*0,962*	0,002	0,000	0,000	0,039	0,001	0,001
S_3 déformation CH_3	0,015	0,001	*0,780*	0,001	0,059	0,000	0,005	*0,276*
S_4 valence OH	0,001	0,000	0,020	*0,975*	0,041	0,000	0,008	0,009
S_5 déformation COH	*0,219*	0,000	0,021	0,001	*0,617*	0,001	*0,212*	0,003
S_6 valence CH_3	0,002	0,045	0,001	0,000	0,000	*0,966*	0,004	0,003
S_7 balancement CH_3	*0,201*	0,000	0,067	0,000	*0,236*	0,001	*0,464*	0,061
S_8 déformation CH_3	0,008	0,000	*0,188*	0,000	0,031	0,001	0,026	*0,768*

TABLEAU VI

LOCALISATION DE L'ÉNERGIE — CH_3OD — TYPE A'

$\left(\text{Éléments } \frac{L_{tk}^2 F_{tt}}{\lambda_k}\right)$

	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8
S_1 valence CO	*1,093*	0,003	0,021	0,001	0,001	0,000	0,007	0,009
S_2 valence CH_3	0,001	*0,960*	0,001	0,002	0,000	0,039	0,000	0,001
S_3 déformation CH_3	0,022	0,001	*0,731*	0,005	0,000	0,000	0,013	*0,363*
S_4 valence OD	0,002	0,002	0,034	*0,949*	0,030	0,000	0,021	0,019
S_5 déformation COD	0,017	0,000	0,001	0,002	*0,894*	0,001	*0,159*	0,001
S_6 valence CH_3	0,000	0,044	0,001	0,000	0,004	*0,966*	0,003	0,003
S_7 balancement CH_3	0,009	0,000	0,061	0,002	*0,214*	0,001	*0,691*	0,053
S_8 déformation CH_3	0,000	0,000	*0,269*	0,000	0,009	0,001	0,047	*0,695*

TABLEAU VII

LOCALISATION DE L'ÉNERGIE — CD_3OH — TYPE A'

$\left(\text{Éléments } \frac{L_{tk}^2 F_{tt}}{\lambda_k}\right)$

	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8
S_1 valence CO	*0,615*	0,014	*0,481*	0,000	0,003	0,001	0,008	0,014
S_2 valence CD_3	0,007	*0,985*	0,002	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000
S_3 déformation CD_3	*0,206*	0,006	*0,917*	0,000	0,000	0,000	0,002	0,004
S_4 valence OH	0,008	0,001	0,033	*0,981*	0,031	0,000	0,002	0,000
S_5 déformation COH	0,019	0,000	0,000	0,001	*0,892*	0,004	*0,156*	0,001
S_6 valence CD_3	0,000	0,013	0,000	0,000	0,004	*1,001*	0,001	0,001
S_7 balancement CD_3	0,002	0,000	0,002	0,000	0,066	0,007	*0,915*	0,039
S_8 déformation CD_3	0,006	0,000	0,004	0,000	0,008	0,005	0,007	*0,991*

TABLEAU VIII

LOCALISATION DE L'ÉNERGIE — CD_3OD — TYPE A'

$\left(\text{Éléments } \frac{L_{tk}^2 F_{tt}}{\lambda_k}\right)$

	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	Q_7	Q_8
S_1 valence CO	*0,632*	0,014	*0,483*	0,002	0,001	0,001	0,000	0,003
S_2 valence CD_3	0,007	*0,984*	0,002	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000
S_3 déformation CD_3	*0,170*	0,006	*0,883*	0,002	0,002	0,000	0,045	0,029
S_4 valence OD	0,003	0,002	0,027	*0,964*	0,011	0,000	0,020	0,028
S_5 déformation COD	0,002	0,000	0,030	0,003	*0,538*	0,003	*0,164*	*0,335*
S_6 valence CD_3	0,000	0,014	0,000	0,000	0,003	*1,002*	0,002	0,000
S_7 balancement CD_3	0,017	0,000	0,017	0,002	*0,575*	0,006	*0,299*	*0,114*
S_8 déformation CD_3	0,001	0,000	0,000	0,000	0,011	0,005	*0,553*	*0,451*

lesquelles l'énergie est parfaitement bien « localisée ».

3. REMARQUES SUR LA NOMENCLATURE DES MODES DE VIBRATION. — a) *Généralités.* — Les méthodes de corrélation ont primitivement conduit à essayer d'attribuer chaque fréquence normale de vibration à l'allongement d'un type de liaison

donné ou à la déformation d'un certain type d'angle et réciproquement, à caractériser chaque sorte de liaison ou d'angle par une ou plusieurs fréquences se déplaçant sur un domaine spectral restreint lorsque leur environnement dans la molécule est modifié. Il est apparu que certaines bandes étaient utilisables pour ces corrélations alors que d'autres ne l'étaient pas ; nous allons voir une des raisons fréquente de ce comportement.

L'analyse vibrationnelle d'une molécule permet de connaître la matrice L reliant coordonnées normales et coordonnées symétriques. On peut utiliser cette matrice pour tenter de relier une coordonnée normale Q_k (et par suite une fréquence ν_k) à une coordonnée symétrique particulière, c'est-à-dire à un mouvement déterminé de quelques atomes de la molécule (vibration suivant des liens valentiels de même type ou déformation angulaire suivant la coordonnée symétrique considérée). Ceci est possible lorsque, pour cette coordonnée Q_k, l'un des éléments L_{tk} est prépondérant par rapport aux autres.

Ce critère est avantageusement remplacé par le critère de la « localisation de l'énergie », proposé par Morino et Kuchitsu [13] (à la suite de travaux dus en particulier à Torkington [14]) et utilisé par divers auteurs [15] à [18]. Il permet dans certains cas de caractériser un mode normal de vibration par une coordonnée symétrique, celle par laquelle l'énergie est principalement « localisée ». Mais on constate que certains modes doivent être caractérisés ensemble par plusieurs coordonnées symétriques entre lesquelles l'énergie est « répartie ». Par suite, pour un tel mode, il n'est plus possible d'établir une corrélation simple telle que nous l'indiquions plus haut. Une telle éventualité n'est pas rare. Le calcul l'a déjà mis en évidence dans le cas d'acides [17] ou d'amides [18]. Les modes de vibration pour lesquels l'énergie est bien « localisée » correspondent généralement aux bandes de vibration utilisables dans les méthodes de corrélation.

Le critère de la « localisation de l'énergie » conduit à des résultats parfois différents de ceux découlant du seul examen de la matrice L et permet de lever certaines ambiguïtés, en particulier lorsque plusieurs modes de vibrations sont couplés entre eux, c'est-à-dire doivent être décrits essentiellement par le même ensemble de coordonnées symétriques. Étant basé sur la description de la répartition de l'énergie par rapport aux coordonnées symétriques, au lieu d'être basé sur les rapports des déplacements atomiques lors d'un mouvement normal de vibration, il est plus adapté au phénomène physique observé, lequel est lié à l'énergie (or, dans l'énergie, à l'ordre zéro, les déplacements interviennent au carré).

Si l'on désire établir une nomenclature des modes de vibration, ainsi qu'il est habituel, on peut le faire à partir de ce critère, en nommant chaque mode d'après la coordonnée symétrique par laquelle l'énergie est principalement « localisée », dans l'expression de l'énergie potentielle.

Signalons que l'intensité d'une bande d'absorption dépend de la « localisation de l'énergie » par les différentes coordonnées symétriques, pour la vibration correspondante, dans la mesure où le coefficient d'absorption d'une bande est lié au carré des moments dipolaires et des charges effectives des liens valentiels par l'intermédiaire des carrés des éléments L_{tk}.

Par conséquent, si l'énergie est bien « localisée », l'intensité sera liée essentiellement au moment dipolaire ou à la charge effective d'un lien valentiel ou de plusieurs liens valentiels équivalents par rapport aux opérations de recouvrement appartenant au groupe de la molécule.

b) *Application au méthanol.* — L'énergie est toujours très bien « localisée » pour les vibrations de valence de haute fréquence de type A' et pour les vibrations de type A''. On nomme alors chaque vibration d'après la coordonnée symétrique par laquelle l'énergie est « localisée ». La nomenclature est dans ce cas bien adaptée. Par exemple, pour $Q_4^{A'}$ de CH_3OH et CD_3OH, 98 % de l'énergie est « localisée » par $S_4^{A'}$, c'est-à-dire l'allongement de la liaison OH ; $Q_4^{A'}$ correspond donc, à une très bonne approximation, à une vibration de valence OH.

Pour les vibrations de basse fréquence de type A', une partie importante de l'énergie est souvent exprimée en fonction de coordonnées symétriques autres que celle par laquelle elle est principalement « localisée ». Une nomenclature des fréquences est alors commode, mais on ne doit pas oublier que sa signification physique est restreinte.

Pour $Q_5^{A'}$, $Q_7^{A'}$ et $Q_8^{A'}$ de CD_3OD, une telle nomenclature devient même tout à fait inadéquate. Il n'est pas en effet possible de distinguer les modes de vibration correspondants d'après la coordonnée symétrique par laquelle l'énergie est le mieux « localisée ». Notons d'ailleurs que dans ce cas, une très légère variation de constante de force peut modifier très considérablement les éléments L_{tk}, et par suite la « localisation » de l'énergie, sans toutefois éliminer ce fort couplage entre les vibrations. Ce couplage est la cause de la divergence entre les interprétations qui ont été données en ce qui concerne la bande que l'on pensait liée au mouvement de déformation de l'hydroxyle (cf. § VI-3).

Remarquons que le choix des coordonnées symétriques que nous avons fait est tel que la « localisation » de l'énergie est bonne, sauf pour quelques fréquences. Il ne semble pas qu'elle puisse être améliorée en choisissant un autre ensemble de combinaisons linéaires.

VI. **Discussion de l'attribution des fréquences.** —

Pour CH_3OH, CH_3OD, CD_3OH, notre attribution coïncide avec celle effectuée par d'autres auteurs, sauf pour quelques fréquences, dont nous allons discuter l'attribution.

Pour CD_3OD, aucune interprétation systématique et complète du spectre n'avait été donnée.

1. $\nu_3^{A'}$ ET $\nu_3^{A''}$ DE CD_3OH et CD_3OD (DÉFORMATIONS CD_3).

Au contraire de Ivash, Li et Pitzer [19] et de Mizushima et coll. [3], nous attribuons la fréquence de 1 133 cm^{-1} (1 136,5) à $\nu_3^{A'}$ et celle de 1 080 cm^{-1} à $\nu_3^{A''}$. Il est improbable, en effet, qu'une bande de type A'' ait une intensité aussi forte et possède un contour, dans l'alcool à l'état gazeux, tel que celui de la bande à 1 133 cm^{-1}. Notre calcul montre que $Q_3^{A'}$ possède une forte participation de la vibration de valence CO, ce qui peut expliquer l'exaltation de l'intensité de la bande correspondante. L'interprétation rapportée par Lecomte [20] est conforme à la nôtre. Noether [21] donnait également la même attribution que nous à cette bande dans CD_3OH et CD_3OD ainsi que Hemptinne et Doehaerd [22] dans CD_3OD.

2. $\nu_2^{A''}$ (BALANCEMENT ANTISYMÉTRIQUE DU GROUPE MÉTHYL).

a) CH_3OH et CH_3OD.

Pitzer [19] attribue à cette vibration la fréquence de 1 230 cm^{-1} qui correspond à une bande apparaissant dans le spectre de CH_3OH gazeux. Cependant on n'observe pas de bande correspondante dans le spectre du méthanol ordinaire liquide. Quant à la bande à 1 235 cm^{-1} dans CH_3OD elle apparaît assez intense dans le spectre du produit liquide et est abaissée en fréquence et en intensité dans le spectre du produit gazeux, comportement qui correspond plutôt à une vibration de type A'.

D'autre part, Pitzer s'appuyait sur le fait que cette vibration doit avoir une fréquence légèrement supérieure à celle observée pour CH_3F, c'est-à-dire 1 195 cm^{-1}, du fait que l'oxygène a une masse atomique un peu inférieure à celle du fluor. Mais ce n'est pas la masse seule qui intervient, on doit tenir compte également du champ de force. Or, dans CH_3F, la constante de force de déformation pour l'angle HCF a une valeur particulièrement élevée [23] — c'est pourquoi nous pensons que $\nu_2^{A''}$ peut au contraire être plus petite dans le méthanol que dans CH_3F.

Il nous semble donc légitime d'attribuer à $\nu_2^{A''}$ une fréquence située aux alentours de 1 160 cm^{-1} (Herzberg [24], puis Plyler [26] la notent vers 1 170 cm^{-1}) qui est d'intensité faible.

La bande vers 1 230 cm^{-1} dans CH_3OH peut être interprétée comme une bande de combinaison $\nu_1^{A'} + \nu_4^{A''}$ ainsi que l'ont déjà suggéré Herzberg et Plyler.

b) CD_3OH et CD_3OD.

Dans CD_3OH, Pitzer [19] la note à 879 cm^{-1}. Dans CD_3OD Hemptinne et Doehaerd [22] pointent une bande à 903 cm^{-1}. Nous avons adopté pour les 2 molécules une fréquence de 890 cm^{-1} environ. (Les bandes correspondantes sont faibles et leurs fréquences difficiles à mesurer.)

3. $\nu_5^{A'}$ (10) (DÉFORMATION $\widehat{COH}$ ET $\widehat{COD}$).

L'attribution des fréquences de 1 296 cm^{-1} et 865 cm^{-1} à ce mode de vibration dans CD_3OH et CH_3OD respectivement a été faite par tous les auteurs. Nous avons vu que, pour ces deux molécules, le mode de vibration lié à $\nu_5^{A'}$ est peu couplé, et par suite la bande correspondante est caractéristique et facilement identifiable.

Pour CH_3OH au contraire, nous pourrions citer un certain nombre de travaux expérimentaux dans lesquels on appelle « fréquence de déformation OH » la fréquence de 1 070 cm^{-1}. Cependant les travaux les plus récents présentent la même interprétation que la nôtre. Signalons en particulier que la confrontation d'un grand nombre de résultats expérimentaux pour des alcools primaires, secondaires ou tertiaires, ordinaires ou deutérés, gazeux ou liquides (dans lesquels les molécules sont associés par liaison hydrogène) ont assez récemment conduit Sutherland [28] à une interprétation générale des spectres des alcools conforme à celle que nous donnons pour le méthanol.

La divergence des interprétations provient, ainsi que nous l'avons dit plus haut, du fort couplage existant dans CH_3OH entre les deux modes correspondant à $\nu_5^{A'}$ et $\nu_7^{A'}$.

Pour CD_3OD, on a généralement attribué la fréquence de 775 cm^{-1} à la déformation de $\widehat{COD}$. Cependant, nous avons vu que, dans ce cas, l'isolement d'un tel mode de vibration n'a pas de sens.

Mizushima et ses collaborateurs [3] avaient également fait remarquer que leur calcul donnait un couplage entre la déformation OH (ou OD), le balancement CH_3 et la déformation CH_3, plus grand pour CH_3OH que pour CH_3OD (la déformation CH_3 intervenant ici car ils ont trouvé d'autre part un couplage beaucoup plus fort que nous entre le balancement CH_3 (ou CD_3) et la déformation CH_3 (ou CD_3).)

4. $\nu_6^{A'}$ ET $\nu_1^{A''}$ (VALENCE CH OU CD).

Jusqu'à présent les auteurs, sauf Plyler [26],

(10) Signalons à propos de $\nu_5^{A'}$ que Hecht et Dennison [27] ont montré pour CH_3OH qu'il existait une forte interaction de Coriolis entre la déformation de l'angle COH et la rotation interne gênée. Il est par suite probable qu'une correction assez importante devrait être appliquée sur la fréquence $\nu_9^{A'}$ observée.

ont estimé ces fréquences confondues. Nous les distinguons car on observe deux bandes en particulier dans l'alcool en solution dans CS_2 ou CCl_4 (ces fréquences sont toutefois difficiles à mesurer avec précision du fait de la superposition de plusieurs bandes de structure mal définie). D'autre part, la séparation de ces fréquences nous a paru confirmée par la différentiation des constantes de force f_d et f'_d dont nous avons parlé plus haut (§ IV-2*b*).

5. $\nu_3^{A'}$ ET $\nu_3^{A''}$ DE CH_3OH ET CH_3OD (DÉFORMATIONS CH_3).

Se basant sur des travaux maintenant assez anciens, Herzberg [24] et à sa suite Pitzer [19] attribuaient la fréquence de 1 455 cm^{-1} (1 458) à $\nu_3^{A''}$ et celle de 1 475 cm^{-1} à $\nu_3^{A'}$. De même que Plyler [26], Mizushima [3], (Lecomte [20] adoptant également la même position), nous préférons faire l'attribution inverse. En effet, la bande de fréquence 1 455 cm^{-1} présente dans le spectre de CH_3OH une branche Q assez intense, ce qui peut caractériser plutôt un mode de vibration appartenant au type de symétrie A'.

La fréquence de 1 475 cm^{-1} est alors attribuée à $\nu_3^{A''}$.

***

Terminons cette discussion des attributions par deux remarques :

1. Lorsque l'on applique, pour les 4 molécules prises deux à deux, la règle de Teller-Redlich sur les fréquences $\nu_{obs.}$, on obtient, avec notre attribution, une valeur toujours légèrement supérieure au rapport calculé théoriquement d'après cette règle (le produit des fréquences relatives à la molécule la plus lourde étant situé au numérateur).

Ceci est le fait normal, puisque la règle de Teller-Redlich serait strictement valable si les oscillations des molécules étaient harmoniques (bien entendu, les fréquences $\nu_{calc.}$ vérifient strictement cette règle) et que, d'autre part, l'anharmonicité est plus faible pour la molécule la plus lourde [25].

2. Les rapports d'une part des intensités des bandes d'absorption, et d'autre part, de leurs déplacements lorsque s'établit entre les molécules une liaison hydrogène [31], sont dans l'ensemble cohérentes avec ce que l'on peut attendre d'après la description des coordonnées normales correspondant à ces bandes (description donnée, pour une coordonnée normale par les éléments d'une colonne de la matrice L).

Remerciements. — Je tiens à remercier vivement Monsieur Lucien Henry qui a dirigé ce travail.

Une partie importante des calcul numériques a été effectuée au moyen d'un ordinateur IBM 704 grâce à un fond de recherche alloué par la Compagnie IBM France, à laquelle nous exprimons nos remerciements.

Manuscrit reçu le 29 mars 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] ELIASHEVICH (M.), *J. Fizitchekoï*, 1940, **14**, n° 11, 1381 ; *C. R. Acad. Sc.*, U. R. S. S., 1940, **28**, n° 7, 604.
[2] WILSON (E. B. Jr.) *J. Chem. Physics*, 1939, **7**, 1047 ; 1941, **9**, 76.
[3] TANAKA (C.), KURATANI (K.) et MIZUSHIMA (S. I.), *Spectro. Chim. Acta*, 1957, IX, n° 4, 265.
[4] IVASH (E. V.) et DENNISON (D. M.), *J. Chem. Physics*, 1953, **21**, 1804.
[5] DECIUS (J. C.), *J. Chem. Physics*, 1948, **16**, 1025.
[6] WILSON (E. B.), DECIUS (J. C.) et CROSS (P. C.), Molecular vibrations, McGraw-Hill Book C° Inc., New-York, 1955, p. 142.
[7] *Idem*, p. 61.
[8] *Idem*, p. 204.
[9] MACLOU (M.) et HENRY (L.), *C. R. Acad. Sc.*, Paris, 1959, **249**, 111.
[10] BURKHARD (D. G.) et DENNISON (D. M.), *J. Mol. Spect.*, 1959, **3**, 299.
[11] COULSON (C. A.), Valence, 1952, Oxford, p. 194.
[12] *Idem*, p. 200.
B. PULLMAN, A. PULLMAN. — Les théories électroniques de la Chimie Organique — Masson Éd. Paris (1952) p. 111.
[13] MORINO (Y.) et KUCHITSU (K.), *J. Chem. Physics*, 1952, **20**, 1809.
[14] TORKINGTON (P.), *J. Chem. Physics*, 1949, **17**, 357, 1026.
[15] SWEENY (D. M.), NAKAGAWA (I.), MIZUSHIMA (D.) et QUAGLIANO (J.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 889.
[16] MIYAZAWA (T.) et PITZER (K. S.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 74.
[17] BLINC (R.) et HADŽI (D.), *Spectro Chim. Acta*, 1959, n° 2, 82.
[18] YAMAGUCHI (A.), MIYAZAWA (T.), SHIMANOUCHI (T.) et MIZUSHIMA (S. I.), *Spectro Chim. Acta*, 1957, **10** 170.
[19] IVASH (E. V.), LI (J. C. M.) et PITZER (K. S.), *J. Chem. Physics*, 1955, **23**, 1814.
[20] LECOMTE (J.), Spectroscopie dans l'infra-rouge. *Handbuch der physik*, Band XXVI, Springer - Verlag, Berlin, Gottingen, Heidelberg, 1958, p. 482.
[21] NOETHER (H. D.), *J. Chem. Physics*, 1942, **10**, 693.
[22] HEMPTINNE (M. de) et DOEHAERD (Th.), Acad. Roy. Belg. Bull. Classe, Sci., 1944, **30**, 189.
[23] BARROW (G. M.) et MCKEAN (D. C.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1952, A **213**, 27.
[24] HERZBERG (G. H.), Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and raman spectra of poly, atomic molecules. D. Van Nostrand C°, New-York-1947, p. 334.
[25] *Idem*, p. 232.
[26] PLYLER (E. K.), *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1952, **48**, 281.
[27] HECHT (K. T.) et DENNISON (D. M.), *J. Chem. Physics*, 1957, **26**, 48.
[28] SUTHERLAND (G. B. B. M.), *J. Chem. Physics*, 1956, **24**, 559.
[29] BURKHARD (D. G.) et DENNISON (D. M.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 408.
[30] VENKATESWARLU (P.), EDWARDS (H. D.) et GORDY (W.), *J. Chem. Physics*, 1955, **23**, 1195 et 1200.
[31] MARGOTTIN-MACLOU (M.) et HENRY (L.), à paraître.
[32] SIMANOUTI (T.), *J. Chem. Physics*, 1949, **17**, 245.

ÉTUDE DU CIEL NOCTURNE DANS LE PROCHE INFRA-ROUGE

Par Mme J. CONNES et H. P. GUSH (*),
Laboratoire Aimé-Cotton, C. N. R. S., Bellevue.

Résumé. — Le spectre du ciel nocturne a été étudié par la méthode de Transformée de Fourier, à une résolution de deux mille vers 1,6 μ et à une résolution de mille vers 1,0 μ. La structure rotationnelle des bandes de vibration-rotation du radical OH a été résolue, ce qui a permis une détermination de la température ; trois observations ont donné les températures : 227 °K, 242 °K, 245 °K. Le rapport des intensités des branches Q et P d'une même bande est plus faible que celui prévu par la théorie.

Abstract. — The spectrum of the night sky has been studied by the Fourier Transform method at a resolution of two thousand in the region 1.6 μ and at a resolution one thousand near 1.0 μ. The rotational structure of the rotation-vibration bands of the OH radical has been resolved and the rotational temperature determined. Three different experiments yield the temperatures 227 °K, 242 °K, 245 °K. It is observed that the intensity of the Q branch is lower with respect to the P branch than is predicted by a theoretical calculation.

Le spectre du ciel nocturne au delà de 1,2 μ est resté inconnu jusqu'à un temps relativement récent. En 1955 les observations de Gush et Vallance Jones [1] ont mis en évidence les bandes moléculaires du radical libre OH vers 1,6 μ. La résolution qu'ils ont pu atteindre avec leur instrument : spectromètre à réseau associé à un détecteur à sulfure de plomb, était cependant insuffisante pour séparer les raies de vibration-rotation. Il était souhaitable d'améliorer les résultats pour résoudre la structure rotationnelle et en déduire une bonne mesure de la température des couches de l'atmosphère où prennent naissance les radicaux OH. Seule une amélioration considérable de la résolution pouvait permettre de déceler la présence éventuelle de raies simples atomiques ou d'autres bandes moléculaires. En outre on pouvait espérer à partir d'une mesure de l'intensité relative des branches P, Q et R vérifier les probabilités de transition dans le radical OH calculées par Benedict, Plyler et Humphreys [2] ce qu'il est difficile de faire au laboratoire, étant données les difficultés de construction de sources convenables.

L'étude du ciel nocturne a donc été reprise en utilisant la méthode par transformation de Fourier qui est la plus puissante pour l'étude des sources faibles dans l'infrarouge [3], [4]. Des résultats partiels ont déjà été publiés [5].

I. Méthode utilisée. — L'interférogramme a été enregistré avec un interféromètre de Michelson à différence de marche variable. Suivant la région spectrale étudiée on a utilisé comme détecteur un photomultiplicateur Lallemand ou une cellule à sulfure de plomb associée à un condenseur de microscope permettant de choisir pour l'étendue disponible un détecteur de surface minimum. Le spectre de bruit de l'ensemble détecteur-amplificateur à détection synchrone était limité par un simple filtre passe-bas de constante de temps τ choisie de telle sorte que le déphasage introduit entre les deux fréquences extrêmes du spectre étudié soit négligeable.

Les spectres ont été calculés à l'aide des ordinateurs I. B. M. 704 et 650. On a déjà montré la nécessité de pondérer l'interférogramme par une fonction $A(\delta)$ choisie de telle sorte que la fonction d'appareil ait une forme convenable [7]. Nous avons utilisé :

$$A(\delta) = (1 - \delta^2/L^2)^2$$

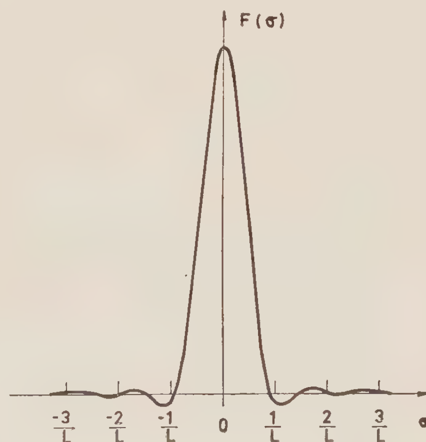


Fig. 1. — Fonction d'appareil.

ce qui conduit à la fonction d'appareil indiquée dans la figure 1.

Quand on fait la transformée de Fourier numérique à partir de valeurs discrètes relevées sur un

(*) Boursier du National Research Council of Canada pendant les années 1957-1959.

interférogramme enregistré à vitesse constante, le rapport s signal/bruit dans le spectre calculé est toujours inférieur à s_M, rapport signal/bruit qui serait obtenu si on utilisait tous les points de l'interférogramme [6]. La figure 2 montre la variation du rapport $S = s/s_M$ en fonction du quotient h/τ, h étant le pas (en unités de temps) de la fonction réseau qui relève les points sur l'interférogramme. Ici

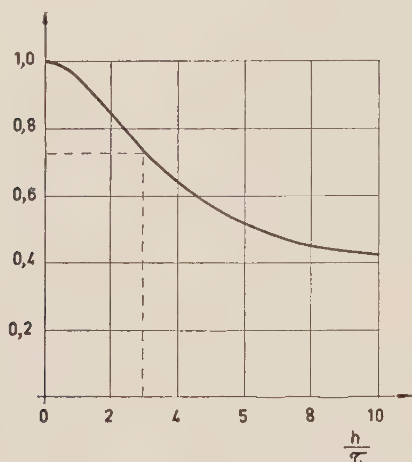


Fig. 2. — Variation de $S = s/s_M$ en fonction de h/τ.

$$\tau = s/4 \qquad h/\tau = 3 \quad \text{et} \quad S = 0{,}73.$$

On a enregistré simultanément l'interférogramme et un signal de référence comme il a déjà été expliqué précédemment [5]. Ce signal était fourni par la raie rouge du cadmium illuminant l'interféromètre dans les mêmes conditions que la lumière à analyser. Il donne une échelle des différences de marche. Il a déjà été montré comment le fait d'employer une étendue finie pour enregistrer l'interférogramme, déplaçait le spectre calculé du côté des faibles longueurs d'onde [7]. Ces corrections peuvent être faites automatiquement en remplaçant dans le calcul de la transformée de Fourier le pas h mesuré sur l'interférogramme, par :

$$h_2 = h\left(1 - \frac{\Omega}{4\pi}\right)\left(1 + \frac{\Omega'}{4\pi}\right)$$

Ω et Ω' étant les angles solides sous lesquels sont vus, depuis le centre de la lentille de sortie [6] les diaphragmes de sortie placés sur le faisceau à étudier et le faisceau de référence.

II. **Résultats.** — Deux spectres à la résolution 1 000 et 900 ont déjà été publiés [5]. (Nous les appellerons dans la suite de cette étude spectres II et III.) Nous présentons ici un spectre à la résolution 2 000 dans la région de 6 000 cm^{-1} (spectre IV) et un spectre à la résolution 1 000 dans la région de 10 000 cm^{-1}.

La figure 3 montre des portions d'un interfé-

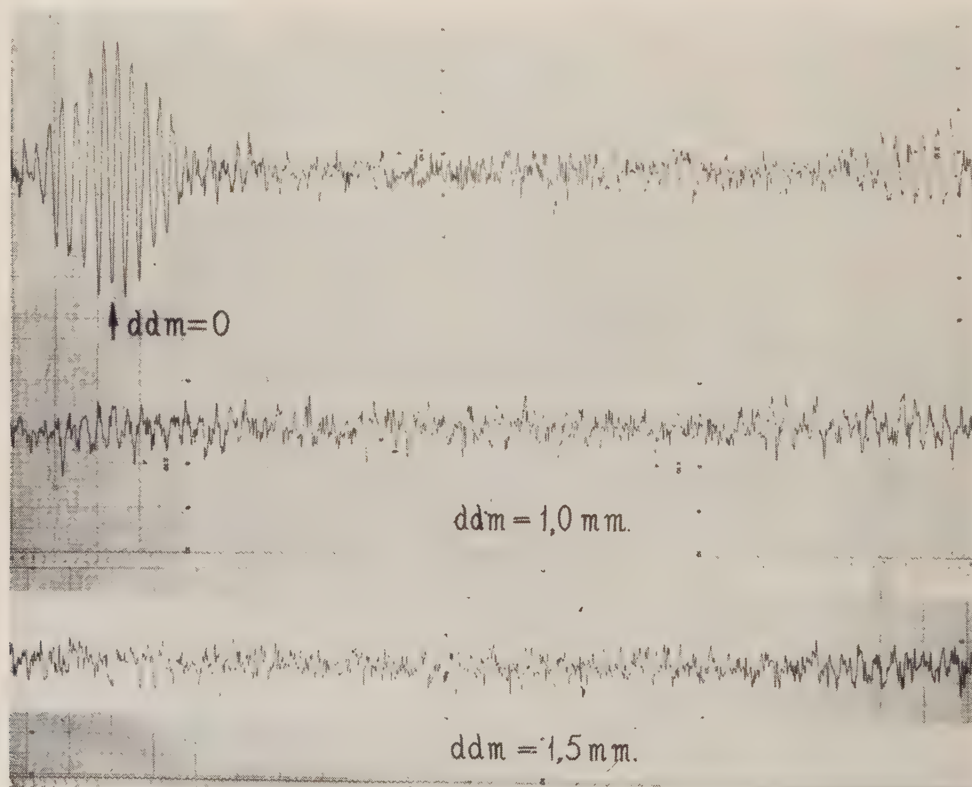


Fig. 3. — Interférogramme du ciel nocturne.

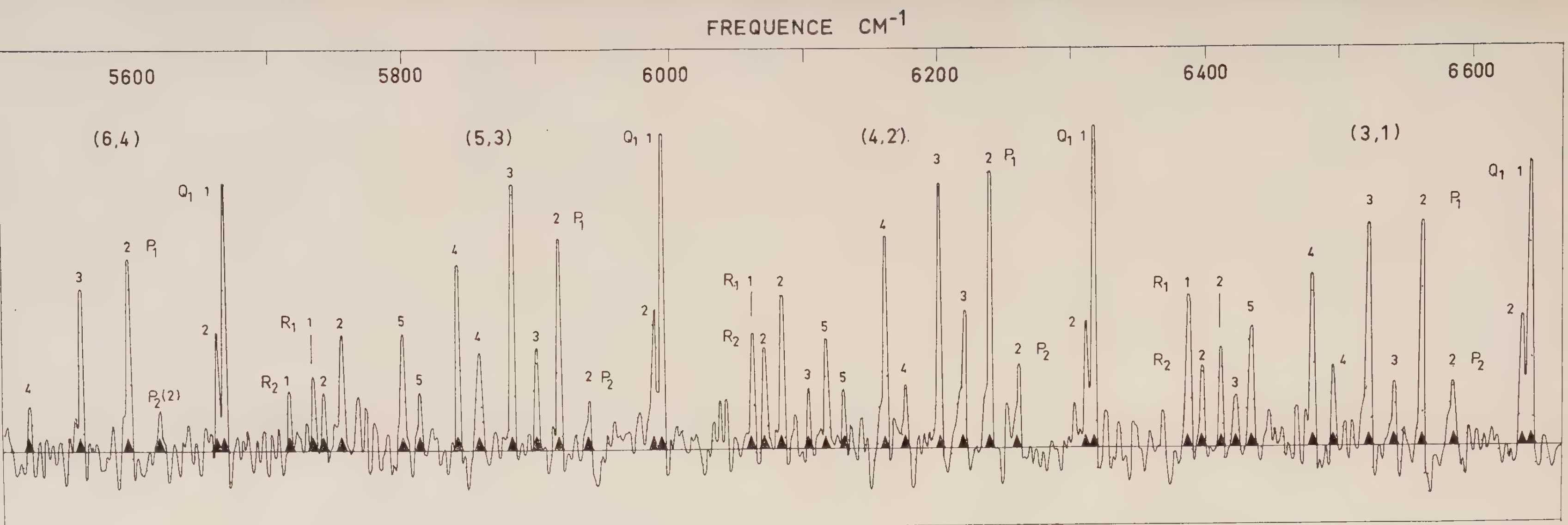


Fig. 4. — Spectre IV du ciel nocturne dans la région de 1,6 μ, $R = 2\,000$.

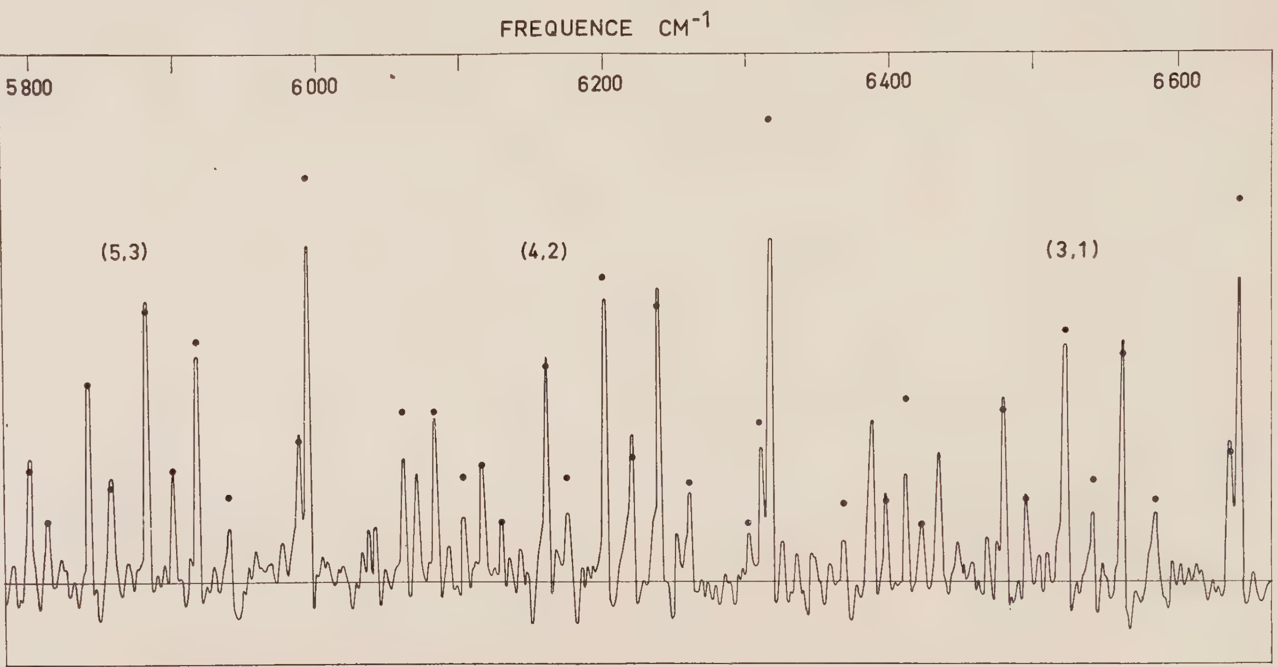


Fig. 9. — Comparaison entre le spectre IV et le spectre calculé pour une température de 227°. Les points indiquent les intensités théoriques.

rogramme enregistré le 8 mars 1959 à 3 h 30 à l'Observatoire de Haute-Provence. L'instrument visait au N.-O. à 20° au-dessus de l'horizon. L'enregistrement a duré 2 h 30 mn. La différence de marche maximum atteinte est 3,84 mm, ce qui correspond à une résolution théorique $R_0 = 2\,500$.

Le diaphragme de sortie a été choisi pour que l'instrument travaille dans des conditions où le produit Luminosité × Résolution est maximum ; son rayon angulaire satisfait à la relation $\alpha = \sqrt{2/R_0}$ et la résolution effective qu'on pouvait attendre vaut [6] :

$$R = 0{,}82\ R_0 \# 2\ 000.$$

Le spectre calculé à partir de cet interférogramme (spectre IV) est donné par la figure 4 [1]. Toutes les raies observées peuvent être attribuées au radical OH. On voit les bandes de rotation-vibration (3,1), (4,2), (5,3), (6,4). Les bandes (2,0), (7,5), (8,6) disparaissent à peu près complètement à cause des absorptions atmosphériques. La bande (9,7) est elle-même très faible (bien que l'absorption à 2,2 μ soit négligeable) comme l'avaient déjà constaté Noxon, Harrison et Vallance-Jones [8] et on n'a pu identifier que les raies les plus intenses Q_1 (1) et P_1 (3). La résolution effective sur le spectre calculé est bien 2 000.

Le tableau I donne les fréquences de toutes les raies observées dans la séquence $\Delta v = 2$ et leurs intensités relatives (non corrigées par le facteur de transmission de l'appareil). Il n'existe pas à notre connaissance dans la littérature de table des valeurs théoriques ; on les a donc calculées à partir des niveaux d'énergie mesurés par Dieke et Cross-White [9] et Hornbeck et Herman [10]. Les longueurs d'onde dans l'air ont été calculées avec la formule de dispersion d'Edlen [11].

La figure 5 montre deux spectres obtenus dans la région de 10 000 cm^{-1} à partir d'un même interférogramme enregistré à l'aide d'un photomultiplicateur Lallemand, mis à notre disposition par M. M. Dufay. Pour le premier, la résolution vaut 350, $L = 0{,}43$ mm ; et pour le second, la résolution vaut 1 000, $L = 1{,}22$ mm. Le spectre est limité du côté des basses fréquences par la sensibilité du détecteur et du côté des hautes fréquences par un filtre interférentiel. En effet, lorsque dans la méthode par transformation de Fourier un photomultiplicateur est employé comme détecteur, il est essentiel de limiter par un filtre optique la région spectrale à étudier pour réduire le bruit de photons au minimum. L'enregistrement a duré 2 heures pour le spectre à la résolution 1 000. Pour obtenir un spectre semblable avec un spectrographe à réseau, il avait fallu un temps de pose de 48 heures [12]. On a calculé la transformée de Fourier à partir de 6 000 points relevés sur l'interférogramme.

Toutes les raies peuvent être attribuées au radical OH, comme l'avait déjà constaté Vallance-Jones [12]. On reconnaît les bandes (3,0), (4,1), (9,5). A partir de spectres observés à une résolution d'environ 400 [13] il semblait que la branche R de la bande (9,5) avait une intensité anormale. En passant de $R = 350$ à $R = 1\,000$, ce qui est suffisant pour résoudre partiellement la structure de la blanche, les intensités reprennent un aspect normal. Un calcul des fréquences théoriques révèle un enchevêtrement considérable de la branche P de la bande (3,0) et de la branche R de la bande (9,5). Une résolution de l'ordre de 5 000 serait nécessaire pour résoudre complètement la structure.

La branche Q de la bande (3,0) est très faible comme l'avait déjà constaté Vallance-Jones [12].

III. **Discussion.** — La mesure des intensités relatives des raies d'une bande de vibration-rotation permet la détermination de la température du gaz contenant les radicaux OH, si l'on fait l'hypothèse suivante utilisée par Meinel [14] et tous ceux qui ont étudié les bandes OH depuis leur découverte [15] : si un radical OH se trouve dans un état vibrationnel excité, il subit suffisamment de collisions avant de rayonner pour que la population des niveaux rotationnels ait atteint un équilibre thermique. Si le rapport s/b dans le spectre calculé était très élevé les intensités des raies seraient connues avec une grande précision et on calculerait la température par une méthode classique. Il suffirait de mesurer les intensités de deux raies appartenant à une même branche et d'en déduire deux valeurs de la fonction

$$\text{Log}\ I_K/S_K \nu_K^4 = C - (E_K/KT)$$

I_K est l'intensité de la raie, ν_K sa fréquence, S_K le produit de la probabilité de transition par le facteur de dégénérescence, C une constante et E_K l'énergie de l'état initial. La pente de la droite représentant cette fonction permettrait le calcul de la température cherchée. Pour avoir le meilleur résultat possible à partir d'un spectre réel présentant des fluctuations, il faut faire l'analyse pour le plus grand nombre possible de raies appartenant à toutes les branches observées dans une même bande.

Ici la détermination de la température a été faite par une autre méthode. On a calculé une série de spectres synthétiques pour des températures différentes variant entre 200° et 280 °K. La température

[1] Le calcul effectué à partir des 12 000 points relevés sur l'interférogramme a duré 120 h sur I. B. M. 650. S'il avait été effectué sur 704, on aurait pu utiliser un procédé de filtrage numérique, qui nécessite un ordinateur ayant un grand nombre de mémoires rapides [6]. On aurait obtenu le même rapport s/b dans le spectre calculé à partir de 1 400 valeurs seulement, déduites des 12 000 précédentes par la convolution de l'interférogramme avec la réponse percussionnelle d'un filtre idéal isolant la région spectrale intéressante. Ce filtrage aurait divisé le temps de calcul sur 704 par 6 ou 7.

la plus probable a été déterminée par une méthode de moindres carrés. On a évalué la somme V des produits du carré des écarts entre les intensités I_K du spectre observé et celles ki_K du spectre synthétique, par le poids statistique a_K affecté à chaque raie, proportionnel à son intensité (k a été choisi de telle sorte que la somme

$$V = \Sigma a_K (I_K - ki_K)^2$$

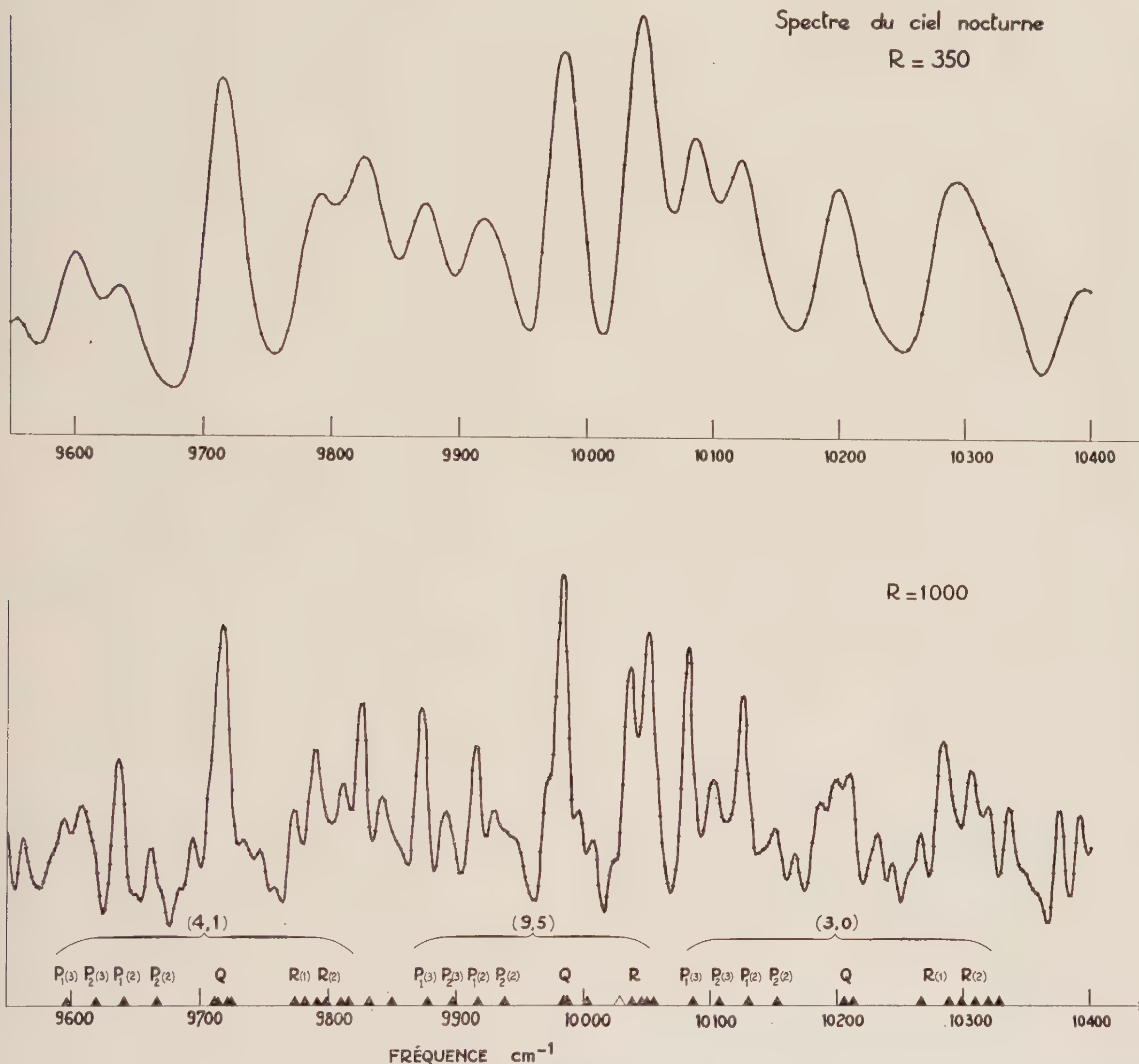


Fig. 5. — Spectre du ciel nocturne dans la région de 1,0 μ.

soit minimum). La courbe représentant V en fonction de T passe par un minimum pour la température cherchée. L'étude a été faite en plusieurs étapes.

1° Un premier essai a porté sur l'ensemble des raies appartenant aux branches P, Q, R d'une même bande. La courbe V ne présentait pas de minimum net.

2° Le même calcul a été repris à partir des branches P uniquement. La figure 6 donne les variations de V en fonction de T pour les bandes (3,1), (4,2), (5,3) observées dans le spectre IV. La somme V' des trois fonctions V correspondantes présente un minimum net à 227°.

La même étude à partir des bandes (3,1), (4,2), (5,3) observées du spectre II à la résolution 1 000 (suffisante pour que la structure des branches P soit complètement résolue) conduit à $T = 242°$ (*fig.* 7).

De l'étude de la branche P de la bande (4,2) observée dans le spectre III on déduit $T = 245°$. L'analyse classique des 4 raies les plus intenses $P_1(2)$, $P_1(3)$, $P_1(4)$, $P_1(5)$ de cette même branche avait donné une température de 270°. L'écart entre

TABLEAU I

Identification		Fréquence obs.	Intensité	Fréquence calc.	λ_{air}
$P_{1d}(4)$	(6,4)	5 519.2	2.1	5 519.01	18 114.25
$P_{1c}(4)$	»			5 519.35	18 113.13
$P_{1d}(3)$	»	5 557.5	7.7	5 557.47	17 988.89
$P_{1c}(3)$	»			5 557.56	17 988.60
$P_{1d}(2)$	»	5 592.5	9.1	5 592.50	17 876.21
$P_{1c}(2)$	»			5 592.64	17 875.76
$P_{2c}(2)$	»	5 616.0	2.0	5 614.11	17 807.40
$P_{2d}(2)$	»			5 614.36	17 806.61
$Q_{1c}(2)$	»	5 658.5	5.7	5 658.42	17 667.95
$Q_{1d}(2)$	»			5 659.07	17 665.92
$Q_{1c}(1)$	»	5 665.0	12.8	5 664.31	17 649.58
$Q_{1d}(1)$	»			5 664.62	17 648.62
$Q_{2d}(1)$	»			5 665.44	17 646.06
$Q_{2c}(1)$	»			5 665.68	17 645.31
$R_{2c}(1)$	»	5 712.7	2.9	5 712.11	17 501.89
$R_{2d}(1)$	»			5 712.17	17 501.70
$R_{1c}(1)$	»	5 730.7	3.5	5 730.54	17 445.60
$R_{1d}(1)$	»			5 730.74	17 444.99
$R_{2c}(2)$	»	5 738.5	2.8	5 738.15	17 422.46
$R_{2d}(2)$	»			5 738.36	17 421.82
$R_{1c}(2)$	»	5 752.3	5.5	5 751.28	17 382.69
$P_{1d}(6)$	(5,3)			5 751.34	17 382.51
$R_{1d}(2)$	(6,4)			5 751.56	17 381.84
$P_{1c}(6)$	(5,3)			5 752.83	17 378.00
$P_{1d}(5)$	(5,3)	5 797.5	5.6	5 797.07	17 245.38
$P_{1c}(5)$	»			5 797.17	17 245.09
$P_{2d}(5)$	»	5 810.5	2.9	5 810.11	17 206.68
$P_{2c}(5)$	»			5 810.34	17 206.00
$P_{1d}(4)$	»	5 840.0	8.8	5 839.74	17 119.38
$P_{1c}(4)$	»			5 839.84	17 119.08
$P_{2d}(4)$	»	5 854.7	4.7	5 855.17	17 074.26
$P_{2c}(4)$	»			5 855.22	17 074.12
$P_{1d}(3)$	»	5 879.5	12.7	5 879.26	17 004.30
$P_{1c}(3)$	»			5 879.33	17 004.10
$P_{2d}(3)$	»	5 897.5	4.8	5 897.84	16 950.73
$P_{2c}(3)$	»			5 898.83	16 947.89

TABLEAU I *(suite)*

IDENTIFICATION		FRÉQUENCE OBS.	INTENSITÉ	FRÉQUENCE CALC.	λ_{air}
$P_{1d}(2)$	»	5 916.0	10.1	5 915.67	16 899.64
$P_{1c}(2)$	»			5 916.58	16 897.04
$P_{2d}(2)$	»	5 938.2	2.4	5 937.95	16 836.23
$P_{2c}(2)$	»			5 940.15	16 830.00
$Q_{1c}(2)$	»	5 985.4	6.7	5 984.52	16 705.21
$Q_{1d}(2)$	»			5 985.89	16 701.39
$Q_{1c}(1)$	»	5 991.1	15.4	5 990.12	16 689.60
$Q_{1d}(1)$	»			5 990.76	16 687.81
$Q_{2d}(1)$	»			5 992.25	16 683.66
$Q_{2c}(1)$	»			5 992.75	16 682.27
$R_{1d}(1)$	»	6 060.1	5.6	6 059.43	16 498.70
$R_{1c}(1)$	»			6 059.61	16 498.21
$R_{2d}(2)$	(5,3)	6 068.8	5.0	6 068.04	16 475.29
$P_{1c}(6)$	(4,2)			6 068.94	16 472.84
$P_{1d}(6)$	(4,2)			6 069.18	16 472.19
$R_{2c}(2)$	(5,3)			6 070.22	16 469.37
$R_{1d}(2)$	»	6 081.5	7.4	6 081.88	16 437.79
$R_{1c}(2)$	»			6 082.52	16 426.06
$R_{1c}(3)$	»	6 102.4	2.9	6 101.19	16 385.77
$R_{1d}(3)$	»			6 101.60	16 384.67
$P_{1d}(5)$	(4,2)	6 115.5	5.2	6 115.55	16 347.29
$P_{1c}(5)$	»			6 115.74	16 346.79
$P_{2d}(5)$	»	6 128.5	2.8	6 128.43	16 312.94
$P_{2c}(5)$	»			6 128.52	16 312.70
$P_{1d}(4)$	»	6 159.5	10.2	6 159.15	16 231.57
$P_{1c}(4)$	»			6 159.40	16 230.91
$P_{2d}(4)$	»	6 175.0	3.1	6 174.87	16 190.25
$P_{2c}(4)$	»			6 174.94	16 190.07
$P_{1d}(3)$	»	6 200.3	12.7	6 200.04	16 124.52
$P_{1c}(3)$	»			6 200.19	16 124.13
$P_{2d}(3)$	»	6 219.5	6.5	6 218.88	16 075.67
$P_{2c}(3)$	»			6 218.95	16 075.49
$P_{1d}(2)$	»	6 238.5	13.2	6 237.96	16 026.50
$P_{1c}(2)$	»			6 238.07	16 026.22
$P_{2d}(2)$	»	6 260.5	4.0	6 260.38	15 969.11
$P_{2c}(2)$	»			6 260.71	15 968.27

TABLEAU I *(suite)*

Identification		Fréquence obs.	Intensité	Fréquence calc.	λ_{air}
$Q_{1c}(3)$	»	6 302.0	2.2	6 300.90	15 866.41
$Q_{1d}(3)$	»			6 301.79	15 864.17
$Q_{1c}(2)$	(4,2)	6 310.5	6.0	6 309.63	15 844.46
$Q_{1d}(2)$	»			6 310.19	15 843.06
$Q_{1c}(1)$	»	6 316.0	15.4	6 315.74	15 829.13
$Q_{1d}(1)$	»			6 316.10	15 828.23
$Q_{2d}(1)$	»			6 318.20	15 822.97
$Q_{2c}(1)$	»			6 318.52	15 822.17
$R_{2d}(1)$	»	6 368.5	1.8	6 369.60	15 695.29
$R_{2c}(1)$	»			6 369.77	15 694.87
$P_{1d}(6)$	(3,1)	6 387.5	7.3	6 386.44	15 653.90
$P_{1c}(6)$	(3,1)			6 387.22	15 651.99
$R_{1c}(1)$	(4,2)			6 387.77	15 650.64
$R_{1d}(1)$	»			6 387.86	15 650.42
$R_{2d}(2)$	»	6 397.5	4.0	6 396.99	15 628.08
$R_{2c}(2)$	»			6 397.31	15 627.59
$R_{1c}(2)$	»	6 411.6	4.8	6 411.05	15 593.81
$R_{1d}(2)$	»			6 411.23	15 593.37
$R_{2c}(3)$	»	6 423.0	2.6	6 422.42	15 566.20
$R_{2d}(3)$	»			6 422.51	15 565.98
$R_{1c}(3)$	»	6 434.5	5.8	6 432.12	15 542.73
$R_{1d}(3)$	»			6 432.59	15 541.59
$P_{1d}(5)$	(3,1)			6 434.44	15 537.12
$P_{1c}(5)$	»			6 435.04	15 535.68
$P_{1d}(4)$	»	6 479.7	8.2	6 479.68	15 428.65
$P_{1c}(4)$	»			6 480.04	15 427.79
$P_{2c}(4)$	»	6 495.5	4.0	6 494.46	15 393.53
$P_{2d}(4)$	»			6 495.31	15 391.52
$P_{1c}(3)$	(3,1)	6 522.3	10.7	6 521.28	15 330.22
$P_{1d}(3)$	»			6 522.00	15 328.53
$P_{2c}(3)$	»	6 541.5	3.1	6 538.82	15 289.10
$P_{2d}(3)$	»			6 541.10	15 283.77
$P_{1c}(2)$	»	6 561.5	10.8	6 561.21	15 236.93
$P_{1d}(2)$	»			6 561.49	15 236.28
$P_{2d}(2)$	»	6 584.5	3.1	6 583.65	15 184.99
$P_{2c}(2)$	»			6 583.75	15 184.76
$Q_{1c}(2)$	»	6 635.0	6.1	6 635.03	15 067.40
$Q_{1d}(2)$	»			6 636.30	15 064.52
$Q_{1c}(1)$	»	6 642.5	13.6	6 641.82	15 052.00
$Q_{2d}(1)$	»			6 642.26	15 051.00
$Q_{1d}(1)$	»			6 642.46	15 050.55
$Q_{2c}(1)$	»			6 642.87	15 049.62

ces deux températures s'explique par le fait que dans l'analyse classique on n'avait pas tenu compte des raies $P_2(K)$.

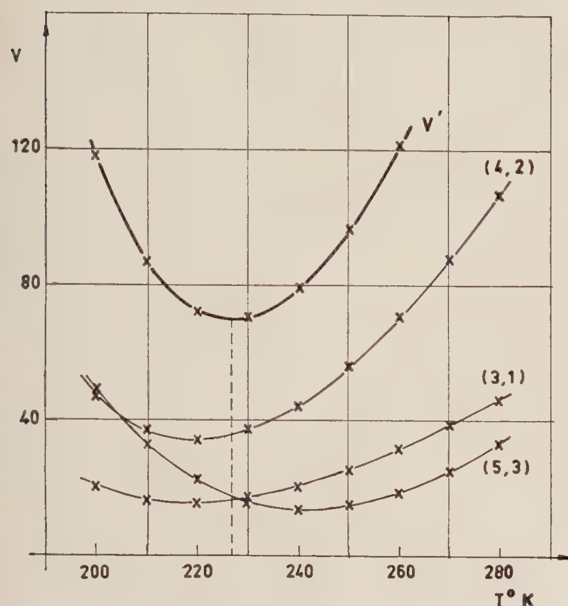


Fig. 6. — Étude des branches *P* du spectre IV.

3° Pour les 3 spectres IV, II, III on a calculé les intensités théoriques des branches *Q* dans les 3 bandes étudiées en faisant l'hypothèse que les températures étaient respectivement 227°, 242° et 245°. Dans les 3 cas les intensités observées sont

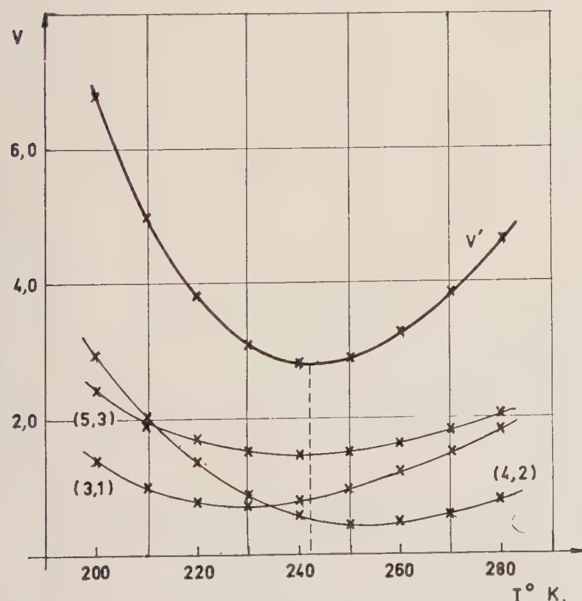


Fig. 7. — Étude des branches *P* du spectre II.

plus faibles que les intensités théoriques. L'écart est 2 ou 3 fois plus grand que les fluctuations les plus importantes contenues dans le spectre calculé. La température en accord avec l'intensité des raies des branches *Q* dans le spectre IV est 270°. La figure 9 donne la comparaison entre le spectre IV observé et le spectre synthétique calculé pour une température $T = 227°$.

Il semble donc qu'à partir d'une température donnée on ne puisse pas obtenir un accord entre les intensités calculées et les intensités observées dans les branches *P*, *Q* et *R* simultanément.

Une explication possible est que les probabilités de transition calculées par Benedict, Plyler et Humphreys [2], utilisées dans le travail ci-dessus soient fausses. Les auteurs avaient d'ailleurs prévu cette possibilité parce qu'ils ont négligé l'interaction vibration-rotation. Cet effet a été calculé récemment pour certaines molécules légères par

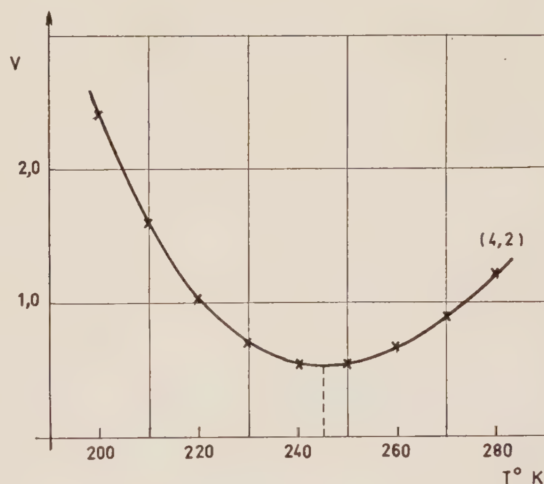


Fig. 8. — Étude des branches *P* du spectre III.

Herman, Rothery et Rubin [16] et il paraît souhaitable que ces calculs soient étendus au radical OH.

Les auteurs remercient M. M. Dufay, le C.N.R.S. qui leur a accordé deux séjours à l'Observatoire de Haute-Provence, M. J. Dufay et Fehrenbach, Directeurs de cet Observatoire et le Comité Européen de Calcul Scientifique pour ses attributions d'heures de calcul à l'ordinateur 704 I. B. M. Ils adressent leur reconnaissance à M. W. H. Watson, Directeur du Centre de Calcul de l'Université de Toronto, à MM. Richardson et Sears. Ils expriment leur gratitude à M. Jacquinot pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Manuscrit reçu le 3 mai 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Gush (H.) et Vallance-Jones (A.), A. T. M., *J. Terr. Phys.*, 1955, **7**, 285.
[2] Benedict (W. S.), Plyler (E. K.) et Humphreys (C. J.), *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 398.
[3] Fellgett (P.), *Thèse*, Cambridge, 1951.
[4] Jacquinot (P.), Conférence du G. A. M. S., 1953.
[5] Connes (J.) et Gush (H.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 915.
[6] Connes (J.), *Rev. Optique*, à paraître.
[7] Connes (J.), *J. Physique Rad.*, 1958, **19**, 13.
[8] Noxon (J. F.), Harrison (A. W.) et Vallance-Jones (A.), *J. Atm. Terr. Phys.*, 1959, **16**, 246.
[9] Dieke (G. H.), Crosswhite (H. M.) et Bumblebee, Series Report, 1948, **87**.
[10] Herman (R. C.) et Hornbeck (G. A.), *Astrophys. J.*, 1953, **118**, 214.
[11] Edlen (B.), *J. Optique Soc. Amer.*, 1953, **43**, 339.
[12] Vallance-Jones (A.), *Nature*, 1955, **175**, 950.
[13] Dufay (M.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 2281.
[14] Meinel (A. B.), *Astrophys. J.*, 1950, **111**, 555.
[15] Chamberlain (J. W.) et Meinel (A. B.), The Earth as a planet, 1954, p. 564. Édit. Kuiper, University of Chicago Press.
[16] Herman (R.), Rothery (R. W.) et Rubin (R. J.), *J. Molecular Spectrosc.*, 1958, **2**, 369.

REVUE DES LIVRES

Pirie (A.), **La menace radioactive**, traduit de l'anglais par Chopard L. (Un vol. broché de 150 p., 15 × 21,5 cm, Dunod, Paris, 1959, prix : N. F. 9,50.

Ce livre présente l'opinion de 9 savants anglais, et est destiné à un public sans études scientifiques. Après un exposé général des phénomènes radioactifs, on passe en revue l'effet des rayons X, des retombées radioactives, de l'iode 131, du césium 137, du strontium 90, ainsi que leur distribution, leur influence sur l'homme, le sol, la végétation, etc. Livre de lecture facile et dont il est inutile de souligner, l'intérêt.

J. Winter.

Tonnelat (M. A.), **Les principes de la théorie électromagnétique et de la relativité**, Un vol. de 394 p. (15 × 23) avec 44 fig. — Paris, Masson, 1959.

Ce magistral Cours de Licence fera certainement beaucoup pour la pénétration dans la culture des conquêtes relativistes.

Selon les propres mots de Mme Tonnelat « cet ouvrage essaie de situer la théorie de la Relativité restreinte dans les perspectives qui la précèdent et qui la suivent : l'Électromagnétisme et la Relativité générale ». C'est ainsi que l'ouvrage comprend trois parties : Théories électromagnétique, Relativité restreinte, Relativité générale, plus une quatrième, Compléments mathématiques. Nous n'hésitons pas à dire que chacune de ces quatre parties est un petit chef-d'œuvre, où la clarté d'exposition, la vaste et sûre information expérimentale, la pénétration théoricienne de l'illustre savant donnent leur pleine mesure.

La Première Partie, avec ses quatre chapitres, Électrostatique, Magnétostatique, Électromagnétisme, Théorie de Lorentz, réussit la gageure d'être un exposé complet d'Électricité théorique en 76 pages, incluant des indications précieuses sur les ondes électromagnétiques.

La Seconde Partie introduit historiquement, à la manière habituelle, et toujours avec une extrême lucidité, le principe de relativité restreinte d'Einstein, le système des formules de Lorentz-Poincaré, et leurs conséquences immédiates bien connues. Les chapitres suivants exposent le formalisme 4-dimensionnel de Minkowski, la Cinématique, la Dynamique et l'Électromagnétisme relativiste. Un petit paragraphe consacré au principe de Huygens, à la vitesse de phase, etc..., nous a semblé fort bien venu. La dynamique est présentée d'abord pour le point matériel, ensuite pour les milieux continus. Elle est finalement exposée en coordonnées curvilignes, préparant le passage à la Relativité générale. En électromagnétisme, d'intéressants compléments concernent le formalisme variationnel et les théories de Mie et de Born-Infeld.

L'ultime chapitre X de cette 2e Partie passe en revue, de manière très informée des travaux anciens et récents, les nombreuses vérifications de la Relativité restreinte. Plusieurs de celles-ci (effet Compton, bilans nucléaires, etc...) font la jonction avec la théorie quantique qui est aujourd'hui, comme la Relativité générale, un prolongement très riche de la Relativité restreinte....

La Troisième Partie, Relativité générale, débute elle aussi à la manière classique par un rappel des lois connues de la gravitation et de l'inertie, la formulation du *principe d'équivalence* d'Einstein, et l'étude du solide tournant, toujours avec la lucidité si caractéristique de l'auteur. Étant entendu que les notions de géométrie riemannienne requises sont justifiées dans la 4e Partie, l'auteur présente avec maestria l'équation de la gravitation d'Einstein et la loi des géodésiques.

Le chapitre suivant, excellent, traite d'abord des équations approchées (coordonnées isothermes, quasigaliléennes, etc...) puis du ds^2 de Schwarzschild et des trois fameux faits expérimentaux qui font encore tant couler d'encre.

Et Mme Tonnelat, qui est orfèvre, ne pouvait manquer de nous allécher par un chapitre XIII consacré à quelques indications sur les « théories unitaires ».

Il va de soi que la 4e Partie, Compléments mathématiques, traite du calcul tensoriel, des espaces euclidiens et pseudoeuclidiens, puis riemanniens. Nous ne pouvons que louer sa concision et sa parfaite clarté.

En bref, le remarquable traité de Mme Tonnelat, si discret par son volume, si ample par les domaines couverts et l'information réunie, si admirablement clair, mérite de connaître une diffusion très étendue, et sera probablement, pour de longues années, l'un des meilleurs classiques de ce beau et important sujet.

O. Costa de Beauregard.

OBSERVATION DES DISLOCATIONS DANS LE SILICIUM A L'AIDE DES RAYONS X DANS LE CAS DE LA TRANSMISSION ANORMALE

Par André AUTHIER

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie
Faculté des Sciences, Paris

Résumé. — On utilise la transmission anormale des rayons X pour faire une étude photographique des dislocations dans des cristaux parfaits de silicium. On donne une étude cristallographique des dislocations observées. Les dislocations se présentent sous la forme de fines traînées doubles, blanches et noires.

Abstract. — The anomalous transmission of X-rays is used to make a photographic study of dislocations in nearly perfect single crystals of Si. A crystallographic study of the observed dislocations is given. The dislocations are observed as fine double streaks, black and white.

Introduction. — Les dislocations ont d'abord été introduites comme des images mathématiques permettant d'interpréter les mécanismes de déformation des métaux. Leur existence est maintenant bien démontrée et on les a observées de nombreuses fois. Les premières observations directes ont été faites grâce aux techniques de décoration (Hedges et Mitchell [1], Amelynckx [2], Dash [3] etc...) et de microscopie électronique sur des feuilles minces (Menter [4], Hirsch, Horne et Whelan [5]...). Ces techniques nécessitent dans tous les cas de modifier la nature de l'échantillon et il semblait souhaitable de disposer d'une méthode de vision directe des dislocations dans un cristal épais. Plusieurs méthodes de mise en évidence au moyen des rayons X ont été mises au point au cours de ces dernières années. Newkirk [6], reprenant les techniques de Berg-Barret, et Bonse [7], à l'aide d'un double spectrographe, ont utilisé pour cela un montage par réflexion. Mais, par suite de la faible pénétration des rayons X dans ce cas, seules les extrémités des dislocations sont visibles. Les techniques par transmission semblent devoir être les plus puissantes. De nombreux auteurs utilisant des faisceaux divergents ont obtenu ainsi des photographies de dislocations individuelles : Borrmann Hartwig et Irmler [8], Lang [9], [10], [11], Barth et Hosemann [12], Gerold et Meier [13].

Nous avons réalisé un montage en rayonnement parallèle et monochromatique à l'aide d'un monochromateur plan et nous avons observé par transmission les dislocations dans des cristaux presque parfaits de silicium d'épaisseurs allant de 0,3 mm à 4 mm.

Principe de la méthode. — Borrmann [14] et von Laue [15] ont montré que lorsque la condition de Bragg est réalisée les rayons X sont transmis à travers un cristal parfait avec un coefficient d'absorption anormal et variable suivant l'angle d'incidence. Ils ont montré d'autre part que le trajet de l'énergie, dans ce cas, se fait le long des plans réticulaires, lorsque la condition de Bragg est rigoureusement satisfaite.

L'interprétation donnée de ce phénomène par von Laue est basée sur la théorie dynamique de la diffraction des rayons X dans les cristaux. Huit ondes se propagent à l'intérieur du cristal et

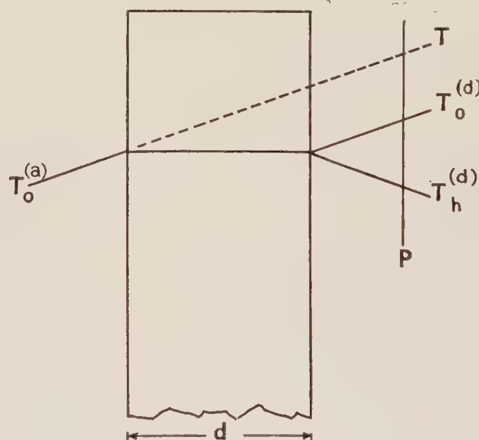


Fig. 1. — Trajet des rayons à l'intérieur du cristal
$T_0^{(a)}$: faisceau incident — $T_0^{(d)}$, $T_h^{(d)}$: faisceaux émergents — T : faisceau émergent ayant simplement subi l'absorption photoélectrique.
P : film photographique.
d : épaisseur du cristal.

forment un système d'ondes stationnaires. Si le faisceau de rayons X est polarisé parallèlement ou perpendiculairement au plan d'incidence, ce nombre est réduit à quatre. Le faisceau se scinde en deux quand il traverse la face de sortie du cristal et l'on a deux ondes émergentes $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$: $T_0^{(d)}$ est parallèle à la direction incidente et $T_h^{(d)}$ à la direction réfléchie (fig. 1). La plaque photographique est

parallèle à la face du cristal et est placée en P sur la figure. Comme le faisceau incident est parallèle, les traces des faisceaux émergents $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$ sur la plaque sont égales. Elles sont l'image au grandissement 1, sans distorsion, de la projection sur la face de sortie du cristal du volume traversé par les rayons X ; la direction de projection est parallèle à l'intersection du plan réticulaire et du plan d'incidence.

Le montage expérimental, que nous avons utilisé d'autre part pour des expériences quantitatives, est décrit en détail ailleurs [16]. La radiation utilisée est Mo $K\alpha$, rendue monochromatique par réflexion sur un cristal de calcite clivée. Les échantillons observés sont des plaquettes de silicium presque parfait. Nous avons utilisé des films photographiques à grains fins « Kodaline ». La dimension moyenne des grains, que nous avons mesurée, est de l'ordre de un micron.

Étude expérimentale. — 1. Trajet des rayons. — La mesure de la distance des traces des faisceaux $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$ sur la plaque photographique P nous a montré que des rayons homologues dans les deux faisceaux étaient bien issus d'un même point de la face de sortie du cristal et nous a permis de vérifier que nous étions bien dans les conditions de la transmission anormale.

2. Nature des traces des faisceaux $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$. — Pour tous les échantillons décrits ici, on observe, sur le fond homogène des traces des faisceaux $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$, de fines traînées qui se retrouvent exactement dans les deux faisceaux (fig. 2) : les traînées correspondantes dans les deux traces proviennent du même défaut à l'intérieur du cristal. Elles se présentent en général sous la forme d'un double trait, noir et blanc. Si la traînée est dans le faisceau $T_0^{(d)}$, le trait blanc est du côté du faisceau réfléchi. Au contraire, dans le faisceau $T_h^{(d)}$, le contraste noir-blanc est inversé : le trait blanc est du côté du faisceau parallèle au faisceau incident. Si la traînée est perpendiculaire à la trace du faisceau, le contraste disparaît, et la traînée est constituée par un simple trait, noir ou blanc (fig. 3). Pour vérifier que la dissymétrie

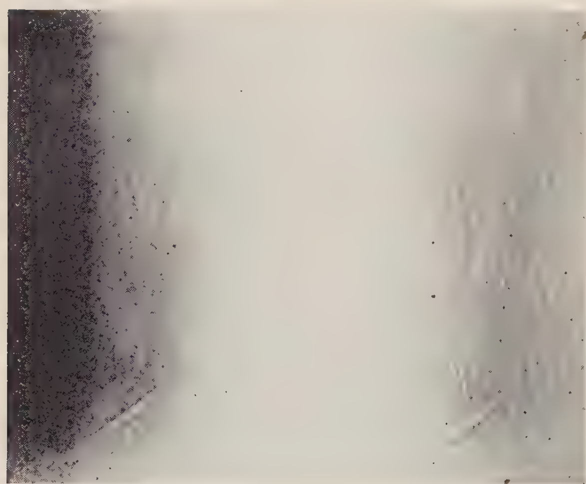


Fig. 2. — Images de dislocations dans un cristal de silicium. Plan réflecteur : $(01\bar{1})$; face d'entrée du cristal : $(\bar{2}11)$; épaisseur du cristal : 4 mm ; densité de dislocations : 2 500 par cm² ; distance cristal-film : 5 mm ; temps de pose : 16 h. (× 20).

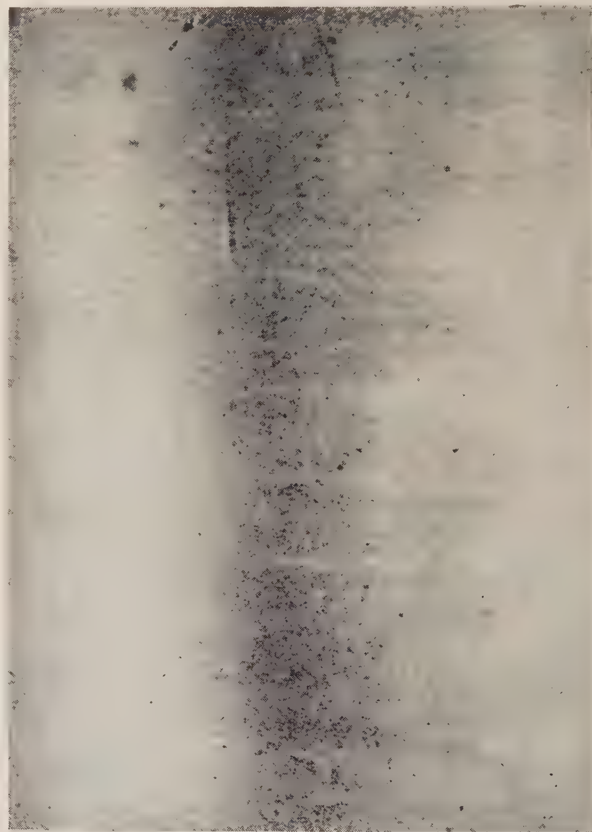


Fig. 3. — Photographie de la même plage du cristal que la figure 2. Plan réflecteur (111) : (× 40).

de cette structure fine est liée non à la dissymétrie du défaut cristallin qui est à l'origine de la traînée, mais au phénomène de diffraction, nous avons fait subir à l'échantillon une rotation de 180° dans son plan : l'orientation du contraste blanc-noir n'a pas tourné avec le défaut (fig. 4) : dans le faisceau $T_0^{(d)}$ le trait blanc est toujours du côté du faisceau réfléchi. D'autre part, l'orientation relative de la structure blanc-noir dans les faisceaux $T_0^{(d)}$ et $T_h^{(d)}$ est la même, que le cristal et le monochomateur soient en positions parallèles

ou antiparallèles, ou que le cristal soit placé directement sur le faisceau incident, sans interposition du monochromateur. Par contre, si le cristal est plus mince (par exemple 3/10 mm), les traînées se présentent sous la forme d'un trait blanc bordé de noir de chaque côté (fig. 5). Ce résultat est différent de celui obtenu par Borrmann [17] qui utilise un faisceau très divergent, sans monochromateur (Weitwinkelmethode) : il observe la dislocation sous la forme d'un trait blanc bordé de noir de chaque côté, mais pour des cristaux plus épais.

Il semble, d'autre part, que, avec notre montage comportant un monochromateur plan, nous observions sur les mêmes échantillons un plus grand nombre de dislocations que lorsque nous n'utilisons pas de monochromateur, et que le contraste soit meilleur.

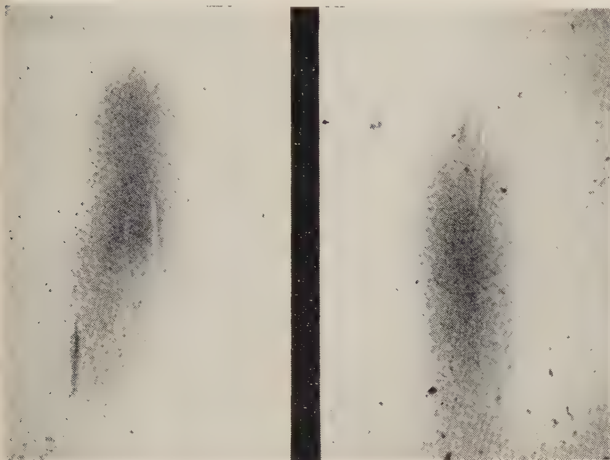


Fig. 4. — Photographie de gauche : dislocations dans un cristal de silicium.

Plan réflecteur $(01\bar{1})$; face d'entrée du cristal (111) ; épaisseur du cristal 1 mm ; densité de dislocations : quelques dizaines par cm² ; distance cristal film : 8 mm ; temps de pose : 5 h. (× 20).

— Photographie de droite : même plage après avoir fait tourner l'échantillon de 180° autour de la perpendiculaire à la face d'entrée.

3. Interprétation des traînées. — La densité, l'orientation et la longueur des traînées nous ont montré qu'elles sont bien l'ombre de dislocations et nous ont permis de faire l'étude géométrique et cristallographique des dislocations dans différents échantillons.



Fig. 5. — Dislocations dans un cristal mince de silicium.

Plan réflecteur : $(01\bar{1})$ face d'entrée du cristal (111) épaisseur du cristal $\frac{3}{10}$ mm ; densité de dislocations : 2 500 par cm² ; distance cristal-film : 9 mm ; temps de pose 1 h 30 min. (× 25).

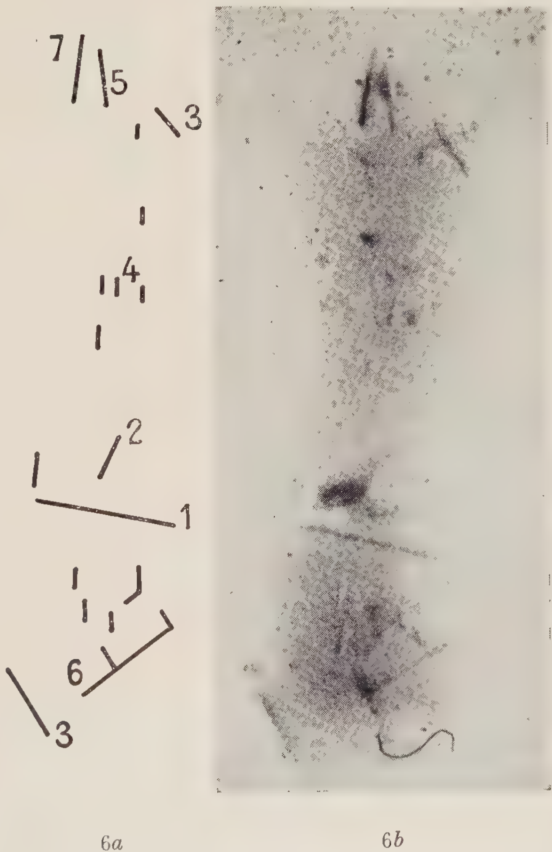


Fig. 6. — Interprétation de l'orientation des dislocations dans un cristal de silicium.

Plan réflecteur $(01\bar{1})$, face d'entrée du cristal (111) ; épaisseur du cristal : $\frac{8}{10}$ mm. Temps de pose : 6 h. (× 30).

1 : $[01\bar{1}]$; 2 : $[\bar{1}01]$; 3 : $[1\bar{1}0]$; 4 : $[211]$; 5 : $[\bar{1}21]$
6 : $[11\bar{2}]$; 7 : $[\bar{2}11]$.

a) *Densité des dislocations.* — Nous avons comparé la densité des traces à la densité des cônes d'attaque obtenus par attaque chimique de la surface des échantillons (Dash [18]). Les résultats obtenus sont en bon accord pour tous les cristaux étudiés. La densité de dislocations variait, selon les échantillons, de quelques dizaines à 5.10^3 par cm^2.

b) *Orientation des dislocations.* — Les échantillons utilisés se présentent sous la forme de plaquettes parallèles à un plan (111) ou de parallélépipèdes allongés suivant l'axe [111] (axe de tirage).

Les dislocations observées sur nos photographies se répartissent en deux groupes principaux suivant leur orientation : les unes ont une orientation voisine de celle de l'axe de tirage et les autres sont perpendiculaires à cet axe. La mesure des angles formés par leurs projections permet d'interpréter les premières comme des directions [211], [112] et [121] et les secondes comme des directions $[0\bar{1}1]$, $[10\bar{1}]$ et $[1\bar{1}0]$. On sait que l'on considère généralement les premières comme des dislocations-coin et les secondes comme des dislocations-vis. La densité des dislocations-coin est à peu près même que celle des dislocations-vis dans la plupart des échantillons. Il est fréquent qu'une dislocation change d'orientation et de nature le long de la trace observée. La figure 6 montre l'orientation des dislocations pour une plaquette de silicium taillée parallèlement au plan (111). Les dislocations les plus fréquentes sont celles dont le vecteur de Burgers est perpendiculaire à l'axe de tirage (voir tableau I), ce qui n'est pas surprenant.

TABLEAU I

A	B	C	D	E
[211]	coin	19°	$[01\bar{1}]$	90°
[112]	coin	19°	$[1\bar{1}0]$	90°
[121]	coin	19°	$[10\bar{1}]$	90°
$[\bar{2}11]$	coin	90°	$[01\bar{1}]$	90°
$[1\bar{2}1]$	coin	90°	$[1\bar{1}0]$	90°
$[11\bar{2}]$	coin	90°	$[10\bar{1}]$	90°
$[2\bar{1}1]$	coin	62°	[011]	35°
$[\bar{1}12]$	coin	62°	[110]	35°
$[12\bar{1}]$	coin	62°	[101]	35°
$[21\bar{1}]$	coin	62°	[011]	35°
$[1\bar{1}2]$	coin	62°	[110]	35°
$[\bar{1}21]$	coin	62°	[101]	35°
$[1\bar{1}0]$	vis	90°	$[1\bar{1}0]$	90°
$[01\bar{1}]$	vis	90°	$[01\bar{1}]$	90°
$[\bar{1}10]$	vis	90°	$[\bar{1}01]$	90°
[110]	vis	35°	[110]	35°
[011]	vis	35°	[011]	35°
[101]	vis	35°	[101]	35°

A, direction de la dislocation. — B, nature de la dislocation. — C, angle de la dislocation avec [111]. — D, vecteur de Burgers. — E, angle du vecteur de Burgers avec [111].

Les dislocations devraient être d'autant plus visibles aux rayons X que leur vecteur de Burgers est plus voisin de la normale au plan réflecteur. Pour le vérifier nous avons photographié la même plage d'un cristal en utilisant deux plans réflecteurs différents. La figure 2 représente l'image d'une plage contenant beaucoup de dislocations [211] ; le plan réflecteur est $(01\bar{1})$. Si l'on admet que la dislocation [211] est coin, son vecteur de Burgers est $[0\bar{1}\bar{1}]$ qui est perpendiculaire au plan réflecteur et l'image des dislocations est très nette. Nous avons alors fait tourner l'échantillon de 90° autour de la normale à la face d'entrée $(\bar{2}11)$ et photographié la même plage en prenant (111) comme plan réflecteur (fig. 3). Ce plan contient le vecteur de Burgers et les dislocations se voient toujours, mais leurs images sont beaucoup plus floues.

La longueur des traînées apporte une justification à l'interprétation que nous avons donnée de leur orientation. Dans le cas de plaquettes minces taillées parallèlement au plan (111), par exemple, les traces des dislocations [211] sont très courtes. Leur longueur est à peu près celle qu'elles devraient avoir si les dislocations, qui font un angle de 19° avec [111], traversaient l'échantillon. Les autres dislocations, qui sont contenues dans le plan (111), ont une trace beaucoup plus longue.

Il est à remarquer que les dislocations se présentent dans la plupart des échantillons que nous avons étudiés sous forme de lignes rectilignes alors que d'autres auteurs ont observé des dislocations plus curvilignes [11].

4. Autres cristaux. — Nous avons observé des images similaires avec d'autres cristaux et elles semblent également bien s'interpréter comme des dislocations. La figure 7 montre des dislocations dans un cristal de calcite. Nous avons cherché à voir s'il y a une corrélation entre la densité des figures d'attaque dans la calcite et celle des dislocations vues à l'aide des rayons X. Au cours d'une attaque brève (3 minutes dans l'acide nitrique dilué à 1 % ou 10 secondes dans l'acide chlorhydrique concentré) il se forme des figures de corrosion, pentagonales pour la plupart (fig. 8), et dont la densité est en bon accord avec celles des dislocations dénombrées sur les photographies prises à l'aide des rayons X. Lorsque l'attaque est poursuivie plus longtemps, les faces à indices élevés et à croissance rapide des cavités disparaissent au profit des faces lentes et l'on observe un grand nombre de figures de corrosion triangulaires qui

empiètent les unes sur les autres et dont le nombre n'est plus caractéristique de la densité de dislo-

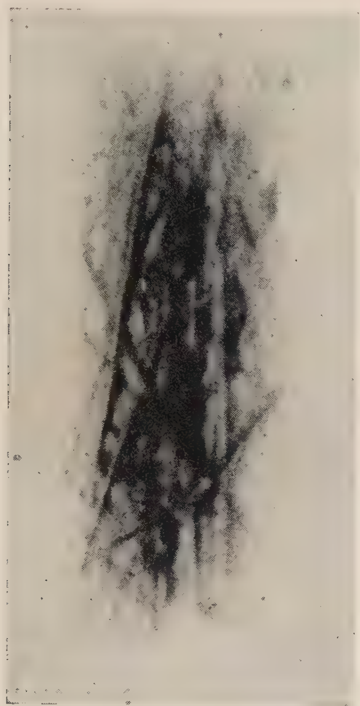


Fig. 7. — Images de dislocations dans un cristal de calcite.
Plan réflecteur (100) ; épaisseur du cristal ; $\frac{8}{10}$ mm ; densité de dislocations 10^4 par cm^2 ; distance cristal-film : 8 mm ; temps de pose : 5 h (× 30).

cations. On peut en déduire que, au début, l'attaque se fait préférentiellement aux points d'émergence des dislocations.

Conclusion. — L'étude photographique des défauts de structure linéaires à l'aide de la transmission anormale des rayons X permet d'obtenir une image directe, non destructive, des dislocations à l'intérieur d'un cristal épais, elle permet en particulier de connaître leur orientation et de vérifier leur densité. Mais une étude théorique est maintenant nécessaire pour interpréter l'image des dislo-

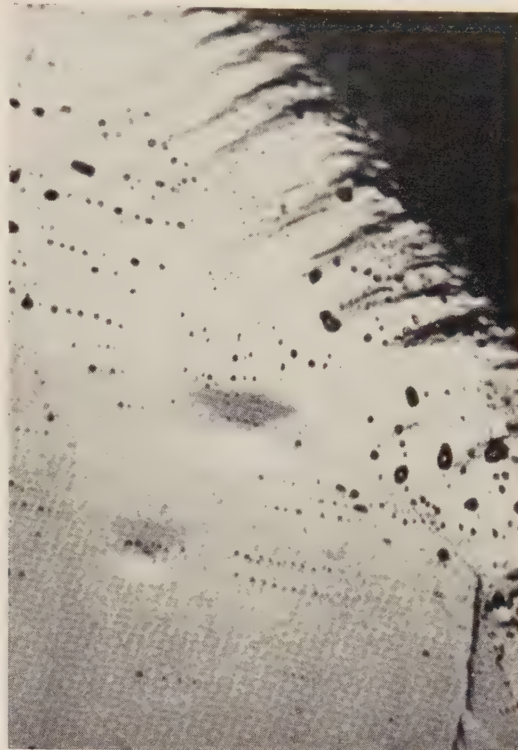


Fig. 8. — Figures d'attaque sur une face de clivage d'un cristal de calcite.
Attaquant : NO_3H 1 % pendant 3 minutes (× 400).

cations qui se présente dans le cas des cristaux épais sous la forme d'un double trait noir et blanc, et dans le cas des cristaux très minces sous la forme d'un triple trait.

Nous remercions M. Dash, de la General Electric Cy, M. M. Franke et Bernard, du C. N. E. T., M. Garreta, de la C. S. F., qui nous ont aimablement fourni les monocristaux de silicium. Nous exprimons notre reconnaissance à M. H. Curien pour les nombreux conseils qu'il nous a donnés tout au long de cette étude.

Manuscrit reçu le 10 mai 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Hedges et Mitchell. *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 223.
[2] Amelynckx, *Phil. Mag.*, 1956, Ser. 8, **1**, 269.
[3] Dash. *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1536.
[4] Menter. *Proc Roy. Soc.*, 1956, A **236**, 129.
[5] Hirsch, Horne et Whelan. *Phil. Mag.*, 1956, Ser. 8, **1**, 677.
[6] Newkirk. *Phys. Rev.*, 1958, **110**, n° 6, 1465.
[7] Bonse. *Z. Physik*, 1958, **153**, 278.
[8] Borrmann, Hartwig et Irmler. *Z. Naturf.*, 1958, **13***a*, 5.
[9] Lang. *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**, n° 3, 597.
[10] Lang. *Acta Cryst.*, 1959, **12**, 249.
[11] Lang. *J. Appl. Physics*, 1959, **30**, 11, 1748.
[12] Barth et Hosemann. *Z. Naturf.*, 1958, **139**, 9, 792.
[13] Gerold et Meier. *Z. Physik*, 1959, **155**, 387.
[14] Borrmann. *Z. Physik*, 1950, **127**, 297.
[15] Von Laue. *Acta Crys.*, 1952, **5**, 619.
[16] Authier. 1960, à paraître dans *Acta Crystallographica.*
[17] Borrmann. *Phys. Blatt.*, 1959, **15**, 11, 508.
[18] Dash. *J. Appl. Physics*, 1956, **27**, 10, 1193.

III. EFFETS GALVANOMAGNÉTIQUES EN HAUTE FRÉQUENCE.

Par J. TAVERNIER et L. GODEFROY

Résumé. — Dans cet article on applique les formules générales donnant la conductivité électrique en présence d'un champ magnétique au calcul de la résonance cyclotron et de l'effet Faraday. On obtient les formules donnant les valeurs de la masse effective $m^*(\theta)$ dans la résonance cyclotron et l'expression de la constante de Verdet et de l'absorption dans l'effet Faraday.

Abstrac. — In this paper, the general formulae for the electric conductivity in the presence of a magnetic field are applied to the calculation of cyclotron resonance and the Faraday effect. Formulae giving the effective mass $m^*(\theta)$ for cyclotron resonance, and the Verdet and absorption constants for the Faraday effect are derived.

I. **Calcul de la densité de courant.** — Nous utiliserons la même méthode qu'en régime continu en considérant un champ électrique de la forme :

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0\, \mathrm{e}^{-i\omega t}.$$

L'énergie gagnée par un électron en présence de ce champ électrique et du champ magnétique $\boldsymbol{H}$ s'écrira avec les notations des articles précédents [1] :

$$\Delta\mathcal{E} = -e \int_0^{+\infty} \boldsymbol{E}_0 . \vec{\vec{\alpha}} < \boldsymbol{k}(\boldsymbol{E} = 0, -\boldsymbol{H}, t; \boldsymbol{k}_0) \times \mathrm{e}^{-i\omega t}\, \mathrm{d}t.$$

Expression qui, en tenant compte de l'évolution de $< \boldsymbol{k} >$ se transforme en :

$$\Delta\mathcal{E} = -e \int_0^{+\infty} \boldsymbol{E}_0 . \vec{\vec{\alpha}} \exp\left[\vec{\vec{\beta}} - \left(\frac{1}{\tau} + i\omega\right)\vec{\vec{1}}\right] t . \boldsymbol{k}\, \mathrm{d}t.$$

Cette forme de $\Delta\mathcal{E}$ nous montre que les résultats précédents sont encore valables à condition d'y remplacer τ par $\tau/(1 + i\omega\tau)$.

Le vecteur densité de courant $\boldsymbol{J}$ pour une concentration de n électrons par unité de volume et par vallée s'écrira donc immédiatement sous la forme

$$\boldsymbol{J} = n < \frac{\tau}{1 + i\omega\tau} > \vec{\vec{\alpha}} \boldsymbol{E}_0 + n < \frac{\tau^2}{(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\, \tau^2} > \frac{1}{P}\left(\vec{\vec{\alpha}}^{-1} \wedge \boldsymbol{H}\ \boldsymbol{E}_0\right)$$
$$+ n < \frac{\tau^3}{(1 + i\omega\tau)\, [(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\, \tau^2]} > \left[\frac{1}{P}(\boldsymbol{H} . \boldsymbol{E}_0)\, \boldsymbol{H} - \omega_c^2\, \vec{\vec{\alpha}} \boldsymbol{E}_0\right]$$

Les résultats de la théorie des effets magnétoélectriques dans les cristaux cubiques s'appliquent immédiatement en régime alternatif. Le vecteur densité de courant pour un modèle quelconque s'écrit en unités c. g. s.

$$\boldsymbol{J} = \sigma_0 \boldsymbol{E}_0 + \sigma_1 \boldsymbol{H} \wedge \boldsymbol{E}_0 + \mathrm{L}(\boldsymbol{E}_0 . \boldsymbol{H})\, \boldsymbol{H} + M\boldsymbol{E}_0\, H^2 + \mathrm{N}\boldsymbol{T}(\boldsymbol{E}_0, \boldsymbol{H})$$

avec

$$\sigma_0 = \frac{Ne^2}{3} < \frac{\tau}{1 + i\omega\tau} > \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}\right)$$

$$\sigma_1 = \frac{Ne^3}{3c} < \frac{\tau^2}{(1 + i\omega\tau)^2} > \frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1\, m_2\, m_3}$$

$$L = \frac{Ne^4}{3c^2} < \frac{\tau^3}{(1 + i\omega\tau)^3} > \frac{1}{m_1\, m_2\, m_3}[3 + 2\Sigma(\mu_i - 1)\, \gamma_i]$$

$$M = \frac{Ne^4}{3c^2} < \frac{\tau^3}{(1 + i\omega\tau)^3} > \frac{1}{m_1\, m_2\, m_3}\left[\sum_i (\mu_i - 1)\, \gamma_i - \Sigma\mu_i\right]$$

$$N = \frac{Ne^4}{3c^2} < \frac{\tau^3}{(1 + i\omega\tau)^3} > \frac{1}{m_1\, m_2\, m_3} [\Sigma\mu_i - 5\Sigma(\mu_i - 1)\, \gamma_i - 3].$$

Dans ces formules :

m_1, m_2, m_3 : représentent les masses effectives principales,

N : la concentration d'électrons dans le cristal,

τ : le temps de relaxation des électrons,

e : la charge de l'électron,

c : la vitesse de la lumière,

μ_i : des paramètres définissant la forme des vallées : $2\mu_i = \dfrac{m_j}{m_k} + \dfrac{m_k}{m_j}$ (i, j, k) = permutation de (1, 2, 3),

γ_i : des paramètres repérant la position des vallées ; ces paramètres sont définis avec précision dans l'article II.

Rappelons que les résultats précédents ne sont valables qu'au second ordre en $\boldsymbol{H}$.

De plus, notons que les calculs précédents sont effectués dans le modèle des électrons indépendants. Les effets de plasma dus au couplage entre les électrons sont donc négligés dans cette théorie.

Nous appliquerons les résultats de ce premier paragraphe au calcul de la résonance cyclotron dans le cas d'une vallée unique et au calcul de l'effet Faraday.

II. **Résonance cyclotron.** — 1er CAS. — Supposons la masse effective isotrope (surfaces d'énergie

(1) I. GODEFROY et TAVERNIER, *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 249.
II. GODEFROY et TAVERNIER, *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 544.

sphériques) et le temps de relaxation indépendant de l'énergie, soit :

$$\overset{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}{\alpha}} = \overset{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}{1}} / m^* \qquad < f(\tau) > = f(\tau)$$

où $f(\tau)$ est une fonction quelconque de τ.

Le champ électrique haute fréquence et le champ magnétique étant supposés orthogonaux, la composante $J_{//}$ du courant parallèle au champ électrique $\boldsymbol{E}_0$ est

$$J_{//} = n \frac{\tau}{1 + i\omega\tau} \frac{E_0}{m^*} - n \frac{\tau^3}{(1 + i\omega\tau)\,[(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\,\tau^2]}\,\omega_c^2 \frac{E_0}{m^*}.$$

La conductivité $\sigma_{//}$ parallèle au champ électrique est donc :

$$\sigma_{//} = \frac{n\tau}{m^*}\left(\frac{1}{1 + i\omega\tau} - \frac{\omega_c^2\,\tau^2}{(1 + i\omega\tau)\,[(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\,\tau^2]}\right) = \sigma_0 \frac{1 + i\omega\tau}{(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\,\tau^2}$$

où $\sigma_0 = n\tau/m^*$. On retrouve le résultat classique.

2e CAS. — Nous supposerons que le temps de relaxation est indépendant de l'énergie et que les surfaces d'énergie sont des ellipsoïdes de révolution (*).

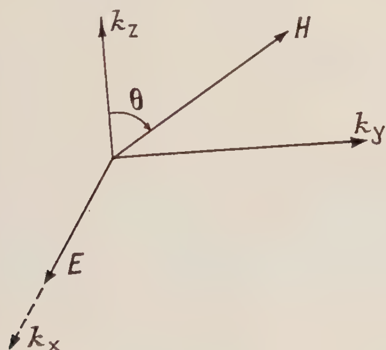


FIG. 1,

Prenons, pour retrouver les résultats connus, le champ électrique $\boldsymbol{E}$ suivant la direction k_x du réseau réciproque et supposons que le champ magnétique $\boldsymbol{H}$ est dans le plan k_y O k_z.

(*) Rapportés à leurs axes principaux (k_x, k_y, k_z) les ellipsoïdes d'énergie constante seront définis par une matrice $\overset{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}{\alpha}}$ de la forme

$$\overset{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}{\alpha}} = \begin{pmatrix} 1/m_1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/m_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1/m_3 \end{pmatrix}.$$

Le vecteur densité de courant s'exprime dans ces conditions, sous la forme :

$$\boldsymbol{J} = n \frac{\tau}{1 + i\omega\tau}\begin{pmatrix} \frac{E}{m_1} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + n \frac{\tau^2}{(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\,\tau^2} \frac{1}{m_1^2\,m_3}\begin{pmatrix} 0 \\ m_3\,EH_z \\ -\,m_1\,EH_y \end{pmatrix} - n \frac{\tau^3}{(1 + i\omega\tau)\,[(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\,\tau^2]}\,\omega_c^2 \begin{pmatrix} \frac{E}{m_1} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

La composante du courant $J_{//}$ parallèle au champ électrique est :

$$\boldsymbol{J}_{//} = \frac{nE\tau}{m_1}\left[\frac{1}{1 + i\omega\tau} - \omega_c^2 \frac{\tau^2}{(1 + i\omega\tau)\,[(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\,\tau^2]}\right]$$

d'où

$$\sigma_{//} = \sigma_0(m_1)\,\frac{1 + i\omega\tau}{(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\,\tau^2}$$

$\sigma_0(m_1)$: étant la conductivité en courant continu dans un matériau isotrope de masse effective m_1.

Sous cette forme, le résultat est identique à celui obtenu dans le cas d'une masse effective isotrope ; la pulsation cyclotron étant maintenant définie par :

$$\omega_c^2 = \frac{1}{P}\left(\boldsymbol{H}\,\overset{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}{\alpha}}{}^{-1}\,\boldsymbol{H}\right).$$

Dans le cas particulier étudié cette pulsation s'écrit :

$$\omega_c^2 = \frac{H^2}{m_1}\left[\frac{\sin^2\theta}{m_3} + \frac{\cos^2\theta}{m_1}\right].$$

Cette expression nous permet de définir une masse effective $m^*(\theta)$ fonction de θ telle que $\omega_c = H/m^*(\theta)$ par la formule bien connue :

$$\frac{1}{[m^*(\theta)]^2} = \frac{1}{m_1}\left(\frac{\sin^2\theta}{m_3} + \frac{\cos^2\theta}{m_1}\right)$$

m_1 et m_3 sont respectivement les masses transversale et longitudinale.

La généralité des expressions trouvées pour le vecteur densité courant $\boldsymbol{J}$ permet d'obtenir aisément les composantes de $\boldsymbol{J}$ suivant les directions k_y et k_z et par suite les conductivités σ_y et σ_z correspondantes sous la forme :

$$\sigma_y = \sigma_0(m_1)\,\frac{\tau}{(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\,\tau^2}\cdot\frac{H_z}{m_1}$$

$$\sigma_z = \sigma_0(m_1)\,\frac{\tau}{(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\,\tau^2}\cdot\frac{H_y}{m_3}.$$

Ces résultats nous montrent que le phénomène de résonance existe aussi pour les composantes du vecteur densité de courant orthogonales au vecteur champ électrique.

Notons que les formules générales relatives à un modèle quelconque ne conduisent pas au phénomène de résonance cyclotron car elles ne sont valables qu'au second ordre en H.

III. **Effet Faraday.** — Nous calculons la contribution des porteurs libres à l'effet Faraday dans les solides.

Les résultats précédents sont encore valables dans le cas où le champ électrique se présente sous forme d'ondes progressives si la vitesse de propagation des électrons est faible devant celle de l'onde.

Soient respectivement, $\boldsymbol{h}$, $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{E}$ le champ magnétique continu appliqué au cristal, le champ magnétique et le champ électrique de l'onde envoyée sur le cristal.

Nous savons que ces grandeurs sont liées entre elles par les équations de Maxwell, savoir :

$$\text{rot}\,\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\delta \boldsymbol{H}}{\delta t} \qquad \text{rot}\,\boldsymbol{H} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{J} + \frac{\varepsilon}{c}\frac{\delta \boldsymbol{E}}{dt}$$

$$\text{div}\,\boldsymbol{E} = \frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \qquad \text{div}\,\boldsymbol{H} = 0$$

où ε est la constante diélectrique du milieu,
ρ la densité volumique de charges,
et $\boldsymbol{J}$ le vecteur densité de courant calculé précédemment :

$$\boldsymbol{J} = \sigma_0 \boldsymbol{E} + \sigma_1 \boldsymbol{h} \wedge \boldsymbol{E}$$

avec

$$\sigma_0 = \frac{N}{3} e^2 \operatorname{Tr} \overset{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}{\alpha}} < \frac{\tau}{1 + i\omega\tau} >$$

$$\sigma_1 = \frac{N}{3}\frac{e^3}{c}\frac{\operatorname{Tr} \overset{\rightarrow}{\overset{\rightarrow}{\alpha}}^{-1}}{P} < \frac{\tau^2}{(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_c^2\tau^2} >.$$

Nous nous limitons au premier ordre en $\boldsymbol{h}$, car l'effet Faraday que nous voulons étudier est du premier ordre par rapport au champ magnétique continu $\boldsymbol{h}$ appliqué au cristal.

Pour étudier le problème que nous nous proposons, il faut chercher l'équation de propagation du vecteur champ électrique $\boldsymbol{E}$.

Dans ce but, il suffit de prendre le rotationnel de la première équation de Maxwell et d'y remplacer rot $\boldsymbol{H}$ par sa valeur. Nous obtenons :

$$\text{rot rot}\,\boldsymbol{E} = \text{grad div}\,\boldsymbol{E} - \Delta\boldsymbol{E} = -\frac{4\pi}{c^2}\frac{\delta \boldsymbol{J}}{\delta t} - \frac{\varepsilon}{c^2}\frac{\delta^2 \boldsymbol{E}}{\delta t^2}$$

le terme **grad** div $\boldsymbol{E} = \dfrac{4\pi}{\varepsilon}$ **grad** ρ est nul car la densité totale de charges (ions et électrons) est nulle en tous points d'un solide en équilibre. Nous montrons en annexe que le résultat obtenu est encore valable si l'on ne fait aucune hypothèse sur ρ.

L'équation de propagation cherchée pour $\boldsymbol{E}$ est alors :

$$\Delta\boldsymbol{E} = \frac{4\pi}{c^2}\left(\sigma_0\frac{\delta \boldsymbol{E}}{\delta t} + \sigma_1 h \wedge \frac{\delta \boldsymbol{E}}{\delta t}\right) + \frac{\varepsilon}{c^2}\cdot\frac{\delta^2 \boldsymbol{E}}{\delta t^2}.$$

Cette équation étant linéaire par rapport au champ électrique, nous cherchons des solutions sous la forme $\boldsymbol{E}\,e^{-i\omega t}$. Nous sommes ainsi amenés à résoudre l'équation :

$$\Delta\boldsymbol{E} = -\frac{4\pi i\omega}{c^2}[\sigma_0\boldsymbol{E} - \sigma_1(h \wedge \boldsymbol{E})] - \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2}\boldsymbol{E}.$$

Supposons le vecteur champ magnétique $\boldsymbol{h}$ porté par l'axe Ox, l'équation ci-dessus est alors équivalente au système des trois équations suivantes :

$$\Delta E_x = \frac{-4\pi i\omega}{c^2}\sigma_0 E_x - \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2}E_x$$

$$\Delta E_y = \frac{-4\pi i\omega}{c^2}[\sigma_0 E_y + \sigma_1 hE_z] - \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2}E_y$$

$$\Delta E_z = \frac{-4\pi i\omega}{c^2}[\sigma_0 E_z - \sigma_1 hE_y] - \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2}E_z.$$

Les conditions aux limites utilisées pour résoudre ce système d'équations sont les suivantes : le cristal, supposé indéfini suivant deux axes O_y et O_z orthogonaux à O_x s'étend, depuis le plan $x = 0$ jusqu'à l'infini ; en $x = 0$, la polarisation de l'onde électromagnétique envoyée sur le cristal est définie par $E_x = 0$, $E_y = E_0\,e^{-i\omega t}$, $E_z = 0$.

La symétrie du problème est telle que les solutions cherchées sont des fonctions de x seulement.

La première équation du système à résoudre représente la propagation d'une onde plane avec affaiblissement. Nous devons donc avoir une solution de la forme :

$$E_x = A\,e^{-\alpha x}\,e^{i(\beta x - \omega t)}$$

la condition aux limites $E_x = 0$ pour $x = 0$ conduit à $E_x \equiv 0$.

L'onde se propageant dans le cristal reste donc plane et le plan de polarisation est parallèle au plan yOz. Cette propagation est donnée par les deux équations couplées en E_y et E_z de la forme :

$$E_y = bE_y - aE_z$$

$$E_z = aE_y + bE_z$$

avec :

$$a = \frac{4\pi i}{c^2}\sigma_1\,\omega\,h$$

$$b = -\left(\frac{4\pi i\omega}{c^2}\sigma_0 + \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2}\right).$$

En éliminant, E_y ou E_z entre ces deux équations, nous voyons que E_y et E_z sont solutions de l'équation :

$$\Delta^2 U - 2b\,\Delta U + (b^2 + a^2)\,U = 0.$$

Cette équation admet des solutions de la forme e^{ikx} si k vérifie la relation :

$$k^4 + 2bk^2 + b^2 + a^2 = 0$$

c'est-à-dire :

$$k^2 = -b \pm \sqrt{-a^2} = \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2} \pm \frac{4\pi\omega}{c^2}\sigma_1 h + i\frac{4\pi\omega}{c^2}\sigma_0.$$

Des quatre racines de l'équation séculaire ci-dessus, nous ne retenons que celles dont la partie imaginaire est positive puisque les composantes du champ doivent tendre vers zéro pour $x \to \infty$.

Soient :

$$\zeta_1 = (\xi_1 + i\eta_1) \quad \text{et} \quad \zeta_2 = (\xi_2 + i\eta_2)$$

ces deux racines pour lesquelles nous posons :

$$\eta_1 \quad \text{et} \quad \eta_2 > 0$$

ξ_1 et ξ_2 seront positifs ou négatifs suivant que σ_0 sera positif ou négatif.

Les composantes cherchées du champ électrique seront de la forme :

$$E_y = A_1 e^{i(\zeta_1 x - \omega t)} + B_1 e^{i(\zeta_2 x - \omega t)}$$
$$E_z = A_2 e^{i(\zeta_1 x - \omega t)} + B_2 e^{i(\zeta_2 x - \omega t)}.$$

Les conditions aux limites

$$\begin{cases} E_y = E_0 e^{-i\omega t} \\ E_z = 0 \end{cases} \quad \text{pour } x = 0$$

conduisent aux résultats suivants :

$$\begin{cases} E_y = E_0 e^{i(\zeta_1 x - \omega t)} + A\,[\epsilon^{i\zeta_2 x} - \epsilon^{i\zeta_1 x}]\, e^{-i\omega t} \\ E_z = B[e^{i\zeta_1 x} - e^{i\zeta_2 x}]\, e^{-i\omega t}. \end{cases}$$

Les constantes A et B peuvent être obtenues en écrivant que quels que soient t et x les équations

$$\begin{cases} \Delta E_z = aE_y + bE_z \\ \Delta E_y = bE_y - aE_z \end{cases}$$

sont vérifiées.

En remarquant que :

$$\zeta_1^2 = -b + ia \quad \text{et} \quad \zeta_2^2 = -b - ia$$

la solution cherchée s'écrit alors :

$$\begin{cases} E_y = \dfrac{E_0}{2ia}\,[(ia + 2b)\, e^{i\zeta_1 x} + (ia - 2b)\, e^{i\zeta_2 x}]\, e^{-i\omega t} \\[2ex] E_z = \dfrac{E_0}{2i}\,[e^{i\zeta_1 x} - e^{i\zeta_2 x}]\, e^{-i\omega t}. \end{cases}$$

Nous voyons ainsi que sous sa forme générale, la solution représente une somme de deux ondes progressives d'affaiblissement et de constante de phase différente et ne ressemble pas à l'effet Faraday dans lequel la direction de polarisation du champ électrique tourne régulièrement autour de la direction de propagation (ici celle de $\boldsymbol{h}$).

Nous allons montrer maintenant que nous retrouvons l'effet Faraday classique, si nous supposons le milieu suffisamment résistant. En effet si :

$$(4\pi\omega/c^2)\,\sigma_0 \ll \varepsilon\omega^2/c^2 \quad \text{ou} \quad \rho_0\,\varepsilon\omega \gg 1$$

avec $\rho_0 = 1/\sigma_0$ le paramètre b est réel et les deux valeurs de k (ζ_1 et ζ_2) être peuvent calculées facilement.

Montrons que cette hypothèse est largement vérifiée dans le cas des semi-conducteurs. En effet pour un spécimen de germanium ($\varepsilon = 16$) soumis à un rayonnement infra-rouge de longueur d'onde $\lambda = 10\ \mu$ ($\omega = 2.10^{14}$), la condition précédente conduit à l'inégalité.

$$\rho_0 \gg 3.10^{-4}\ \Omega.\text{cm}.$$

qui est toujours vérifiée.

En remarquant que le terme d'effet Hall $\sigma_1 h$ est toujours beaucoup plus petit que σ_0, nous pouvons écrire que :

$$k = \frac{\omega\sqrt{\varepsilon}}{c}\left[1 \pm \frac{2\pi}{\omega\varepsilon}\sigma_1 h + i\frac{2\pi}{\omega\varepsilon}\sigma_0\right]$$

donc

$$\zeta_1 = \frac{\omega\sqrt{\varepsilon}}{c} + \frac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_1 h + i\frac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_0$$

et

$$\zeta_2 = \frac{\omega\sqrt{\varepsilon}}{c} - \frac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_1 h + i\frac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_0.$$

En portant ces résultats dans les équations donnant E_y et E_z et dans les approximations précédentes, nous obtenons :

$$\begin{cases} E_y = E_0 \cos\dfrac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_1 hx\, e^{-\frac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_0 x}\, e^{i\left(\frac{\omega\sqrt{\varepsilon}}{c}x - \omega t\right)} \\[2ex] E_z = E_0 \sin\dfrac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_1 hx\, e^{-\frac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_0 x}\, e^{i\left(\frac{\omega\sqrt{\varepsilon}}{c}x - \omega t\right)} \end{cases}$$

Nous reconnaissons ainsi les résultats classiques de l'effet Faraday. La constante de Verdet est :

$$\eta = \frac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_1 = \frac{2\pi}{3}\frac{Ne^3}{c\sqrt{\varepsilon}} \times$$

$$\times \text{ partie réelle} < \frac{\tau^2}{(1 + i\omega\tau)^2 + \omega_0^2\tau^2} > \frac{\text{Tr}\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}^{-1}}{P}.$$

Dans le cas où les surfaces d'énergie sont des ellipsoïdes de révolution, $m_1 = \xi m_2$, $m_2 = m_3$ et en supposant que $\omega\tau \gg 1$ et $\omega_c^2 \ll \omega^2$, la constante de Verdet s'écrit :

$$\eta = \frac{2\pi}{3}\frac{Ne^3}{c\sqrt{\varepsilon}}\frac{1}{\omega^2}\frac{\xi(\xi + 2)}{m_1^2} \text{ en c. g. s.}$$

et

$$\eta = \frac{e^3}{6}\frac{1}{\omega^2}\frac{N}{m_1^2}\frac{1}{\varepsilon_0\, c\sqrt{\varepsilon}}\,\xi(\xi + 2) \text{ en Giorgi}$$

ce dernier résultat est effectivement celui utilisé par Walton et Moss (*) pour l'étude du germanium. Il faut remarquer que ce résultat est valable pour tous les cristaux à symétrie cubique.

Notons que ce calcul nous a donné pour la constante d'absorption :

$$\beta = \frac{2\pi}{c\sqrt{\varepsilon}}\sigma_0 = \frac{2\pi\, Ne^2}{3c\sqrt{\varepsilon}} < \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2} > \text{Tr}\,\overset{\rightrightarrows}{\alpha}.$$

(*) Walton et Moss, *J. Appl. Physics*, juin 1959, **30**, 951.

Dans l'approximation $\omega\tau \gg 1$, la constante d'absorption devient :

$$\beta = \frac{2\pi Ne^2}{3c\sqrt{\varepsilon}} \frac{1}{\omega^2} < \frac{1}{\tau} > \mathrm{Tr}\, \vec{\vec{\alpha}}.$$

Nous voyons donc que, même dans un spécimen où le temps de relaxation des électrons est suffisamment grand pour que $\omega\tau$ soit très grand devant l'unité, la constante d'absorption dépend explicitement des processus de « scattering » par l'intermédiaire de $< 1/\tau >$, tandis que la constante de Verdet η est indépendante du temps de relaxation.

ANNEXE

Nous nous proposons de calculer la propagation d'une onde en présence d'un champ magnétique continu $\boldsymbol{h}$ dans un milieu conducteur, sans faire d'hypothèse sur la densité volumique.

En régime sinusoïdal, nous devons résoudre les équations de Maxwell sous la forme :

$$\mathrm{rot}.\boldsymbol{E} = + \frac{i\omega}{c}\boldsymbol{H} \qquad \mathrm{rot}.\boldsymbol{H} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{J} - \frac{i\omega\varepsilon}{c}\boldsymbol{E}$$

où

$$\boldsymbol{J} = \sigma_0 \boldsymbol{E} + \sigma_1(\boldsymbol{h} \wedge \boldsymbol{E}).$$

L'élimination de $\boldsymbol{H}$ conduit à l'équation de propagation du champ électrique $\boldsymbol{E}$:

$$\mathrm{rot\,rot}\,\boldsymbol{E} = + \frac{i\omega}{c}\left[\frac{4\pi}{c}(\sigma_0\boldsymbol{E} + \sigma_1(\boldsymbol{h} \wedge \boldsymbol{E}) - \frac{i\omega\boldsymbol{E}}{c}\right].$$

Si nous pronons $\boldsymbol{h}$ suivant l'axe Ox, nous sommes conduits à résoudre le système :

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{\partial^2 E_y}{\partial_x\,\partial_y} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial_z\,\partial_x} - \left(\frac{\partial^2 E_x}{\partial_y^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial_z^2}\right) = -\,bE_x \\ &\frac{\partial^2 E_z}{\partial_y\,\partial_z} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial_x\,\partial_y} - \left(\frac{\partial^2 E_y}{\partial_z^2} + \frac{\partial^2 E_y}{\partial_x^2}\right) = -\,bE_y + aE_z \\ &\frac{\partial^2 E_x}{\partial_z\,\partial_x} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial_y\,\partial_z} - \left(\frac{\partial^2 E_z}{\partial_x^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial_y^2}\right) - -\,bE_z - aE_y \end{aligned}\right.$$

avec

$$a = \frac{4\pi i}{c^2}\sigma_1\,\omega h$$

$$b = -\left(\frac{4\pi i\omega}{c^2}\sigma_0 + \frac{\varepsilon\omega^2}{c^2}\right).$$

Pour résoudre le problème de l'effet Faraday, il nous faut rechercher des solutions de la forme e^{ikx} où k est la constante de propagation que nous allons déterminer.

Dans ce cas, les équations à résoudre se réduisent au système suivant :

$$\left\{\begin{aligned} &E_x = 0 \\ &(k^2 + b)\,E_y - aE_z = 0 \\ &aE_y + (k^2 + b)\,E_z = 0. \end{aligned}\right.$$

La condition de compatibilité des deux dernières équations étant

$$(k^2 + b)^2 + a^2 = 0$$

nous retrouvons bien les résultats obtenus avec l'hypothèse grad $\rho = 0$.

Manuscrit reçu le 6 avril 1960.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 21, AOUT-SEPTEMBRE 1960, PAGE 665.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

RÉACTIONS NUCLÉAIRES PROVOQUÉES PAR IONS « LOURDS » INTÉRÊT ET DIVERS ASPECTS

Par M. LEFORT,

Laboratoire de Physique Nucléaire, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.

Résumé. — Les phénomènes nucléaires provoqués par les ions multichargés d'énergie élevée sont examinés sous leurs différents aspects : réactions passant par un noyau de fusion, réactions de multi-stripping aux cours desquelles l'ion lourd se sépare en plusieurs projectiles aux abords du noyau cible, étoiles de désintégration et réactions de transfert d'un nucléon entre le noyau projectile et le noyau cible. On indique aussi comment les ions lourds sont utilisés pour mesurer les probabilités de fission, les rapports Γ_n/Γ_f de noyaux lourds très excités. Enfin, la production de noyaux déficients en neutrons et d'éléments transuraniens est envisagée.

Abstract. — A survey is given of nuclear phenomena induced by multicharged heavy ions. Several features are discussed : reactions involving a fusion nucleus, " buckshot " reactions in which heavy ions are broken into several fragments in the vicinity of target nuclides, disintegration stars and transfer reactions. The usefulness of heavy ion reactions for measuring fission width and Γ_n/Γ_f ratios, is emphasized. Also the production of neutron deficient nuclides and of transuranium elements is discussed.

Depuis quelques années, les techniques permettant l'accélération de corpuscules chargés de masse plus élevée que les hélions se sont perfectionnées. La mise au point de sources d'ions permettant l'épluchage préalable d'une partie des électrons orbitaux des atomes de carbone, azote, oxygène et néon, a conduit à la possibilité d'accélérer dans un cyclotron des ions multichargés et d'obtenir des faisceaux homogènes et monoénergétiques en ions lourds. On a atteint des énergies de plus de 10 MeV par nucléon (120 MeV pour ^{12}C, 160 MeV pour ^{16}O, etc...). Le moment cinétique p d'un ion de charge Ze sur un orbite d'accélération de rayon r est lié à l'induction B du cyclotron par la relation :

$$p = B\,Ze\,r.$$

L'énergie à laquelle on peut accélérer un ion de masse donnée est donc proportionnelle au carré de la charge ionique. On conçoit qu'il soit nécessaire de disposer d'ions multichargés pour pouvoir les porter à des énergies assez élevées et vaincre les barrières de potentiel. Si Z_1e est la charge du noyau cible et Z_2e celle du noyau projectile, A_1 et A_2 sont les masses atomiques de ces deux noyaux, l'expression de la barrière de potentiel :

$$V = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0(A_1^{1/3} + A_1^{1/3})} \cdot \frac{A_1 + A_2}{A_1}$$

montre que pour pénétrer dans les noyaux les plus lourds (Z_1 voisin de 100 et A_1 voisin de 250), un noyau de carbone devra posséder une énergie d'environ 70 MeV et un noyau de néon un peu moins de 100 MeV. On trouvera des détails sur la production d'ions multichargés et sur leur accélération dans les cyclotrons ou les accélérateurs linéaires dans diverses publications de caractère plus ou moins technique [1]. Nous nous bornons à décrire les divers types de réactions qui ont été étudiées jusqu'ici et à examiner les renseignements qu'elles apportent et les perspectives qu'elles permettent d'entrevoir.

Il est délicat de tenter d'établir une classification de ces réactions nucléaires. Il n'est pas possible de le faire en fonction de l'énergie parce que l'énergie cinétique des projectiles maximum qui ait été obtenue est très supérieure à la barrière de potentiel aux faibles Z, alors qu'elle ne la dépasse guère pour les noyaux lourds. Nous avons essayé de préciser les différents types de réactions et les divers objets des études entreprises jusqu'ici.

Il ne sera fait mention ni de l'excitation coulombienne ni de la diffusion élastique et inélastique.

La première réaction a probablement été observée par Miller et al. [2] qui bombardaient de l'aluminium et de l'or avec des noyaux de carbone 12 et obtinrent du chlore 34 et de l'astate. Breit et al. [3] encouragèrent ensuite en 1952 les études de réactions nucléaires provoquées par projectiles lourds, en montrant que certains aspects des phénomènes de désexcitation des noyaux composés seraient probablement mieux compris à la suite de ce type d'expériences.

Une des revues les plus récentes a été faite sur le sujet par Fremlin [4] dans l'ouvrage de Endt et Demeur sur les réactions nucléaires.

On examinera successivement :

1. Les réactions passant par un noyau intermédiaire obtenu par fusion des noyaux initiaux et la comparaison avec un noyau composé analogue obtenu par proton.

2. Les réactions de stripping et multi-stripping au cours desquelles l'ion lourd éclaterait avant le choc en plusieurs projectiles. (Théorie de la « chevrotine ».)

3. Les réactions dites de transfert d'un nucléon du noyau projectile au noyau cible.

4. Les étoiles de désintégration dues à l'impact de l'ion lourd dans le champ coulombien du noyau cible.

5. La probabilité de fission après la fusion de l'ion lourd avec un noyau lourd.

6. La production de noyaux déficients en neutrons et subissant une transformation spontanée par captures électroniques. La production de nouveaux isomères à spin élevé en raison du grand moment angulaire apporté par le projectile.

7. La production et l'étude des isotopes d'éléments transuraniens.

1. Fusion et évaporation du noyau composé. — Lorsque l'énergie du projectile n'est pas très supérieure à la barrière de potentiel du noyau cible, il y a, en général, formation d'un noyau composé. La désexcitation de ce noyau par évaporation conduit ensuite à divers nuclides. Pour les Z moyens, elle a lieu surtout par émission de neutrons, mais il semble bien que la théorie statistique de la désexcitation ait quelques difficultés à rendre compte quantitativement des résultats expérimentaux. Toute une série de résultats ont été obtenus, de ce point de vue, par Faraggi et al. à Saclay [5]. Ces auteurs ont bombardé du cuivre, tantôt avec des ions azote, tantôt avec des ions carbone, oxygène ou néon, et mesuré les sections efficaces relatives des isotopes formés. Pour la réaction (^{63}Cu + ^{14}N), les isotopes formés avec la plus grande probabilité sont les brome de masses 75 et 74. Cela correspondrait à l'évaporation à partir du noyau composé ^{77}Kr d'un proton et d'un ou deux neutrons. L'hypothèse de noyau composé correspondant à la fusion a été vérifiée par une expérience intéressante : Atterling et al. [6] ont comparé les produits de bombardement de cuivre par ^{16}O et du cobalt par ^{20}Ne. Dans les deux cas, le noyau composé serait ^{79}Rb et il était intéressant d'examiner si les produits étaient les mêmes.

TABLEAU I (D'après Faraggi et al.)

Rapport des rendements relatifs ^{63,65}Cu + ^{16}O et ^{59}Co + ^{20}Ne

Noyau observé	^{63}Cu + ^{16}O / ^{59}Co + ^{20}Ne	^{65}Cu + ^{16}O / ^{59}Co + ^{20}Ne
^{77}Br + ^{77}Kr	1,08	1,3
^{76}Br	1,2	0,2
^{75}Br	1,0	1,0
^{73}Se	1,2	0,17
^{72}Se	0,6	0,06
^{72}As	0,6	1,5
^{71}As	0,8	0,8
^{67}Ga	4,0	6

On voit sur le tableau I que les rapports entre les valeurs obtenues pour ^{63}Cu + ^{16}O et ^{59}Co + ^{20}Ne sont très voisins de 1 pour les isotopes 75, 76 et 77 du brome, et pour les isotopes 72 et 73 du sélénium. On peut donc penser que les chaînes d'évaporation partent d'un même noyau composé. Par contre, on trouve quatre fois plus de ^{67}Ga pour le cuivre que pour le cobalt et l'on devra donc envisager dans ce cas un processus différent. Les auteurs précédents ont calculé, en partant d'une énergie d'excitation de 30 à 50 MeV pour les noyaux composés issus de ^{63}Cu + ^{14}N et ^{65}Cu + ^{16}O, la distribution en énergie de la première particule émise par évaporation puis des suivantes selon la méthode de Blatt et Weisskopf. Ils ont trouvé un bon accord avec l'expérience pour l'évaporation de quatre et plus de quatre nucléons, mais, par contre, un excès important des valeurs expérimentales pour la formation de noyaux correspondant à la perte d'un à 3 nucléons. Tout se passe comme si, ou bien l'énergie des premiers nucléons émis était bien supérieure à celle calculée par la théorie de Blatt et Weisskopf, ou bien comme si d'autres processus que l'émission de nucléons permettaient la désexcitation du noyau composé, par exemple, émission gamma, formation de paires, etc...

Ces auteurs font également remarquer que le faisceau contient des ions d'énergie plus faible en quantité importante et que si la barrière de potentiel se trouvait plus basse que prévue, ces ions pourraient conduire à des noyaux d'énergie d'excitation plus faible et, par suite, à un nombre plus faible de nucléons évaporés. On met le doigt ici sur l'intérêt qu'il y aura à travailler avec des faisceaux monoénergétiques.

K. F. Chackett et G. A. Chackett [7] ont bombardé du tungstène avec des ions azote de 60 MeV, c'est-à-dire à une énergie très voisine de la barrière de potentiel. Le noyau composé de thallium aurait une excitation telle que le nombre de neutrons émis le plus probable calculé d'après la théorie de Weisskopf serait de 5. Les résultats seraient en accord avec cette conclusion, mais l'existence de quatre isotopes stables principaux du tungstène ne rend pas très aisé le dépouillement.

De même Greenlees et Souch [8] ont trouvé que le bombardement de chlore sous forme de LiCl par ^{14}N conduisait surtout à ^{49}Cr qui correspondrait à ^{37}Cl(N, 2n)^{49}Cr.

La comparaison de réactions nucléaires induites par ion lourd et de réactions provoquées par des protons qui conduisent au même noyau composé est évidemment intéressante. Cohen et al. [9] ont inauguré, en 1954, ce genre d'étude en bombardant, d'une part du carbone par l'azote, de l'autre, du magnésium par des protons. Le noyau composé était ^{26}Al dans les deux cas, et son énergie d'excitation était sensiblement la même.

Si les fonctions d'excitations (^{14}N, 2p) et (p, 2p) sont très semblables, les réactions conduisant à l'émission d'une particule α et surtout de deux α sont deux et quatre fois plus probables respectivement pour l'excitation par noyaux lourds que par protons, comme on peut le voir sur la figure 1, extraite de l'article de Cohen et al. [9].

Nous retrouvons cette prédisposition à l'émission α pour d'autres réactions sur noyaux légers.

Il faut remarquer, dans ce type d'expérience de comparaison, que les noyaux composés ont certainement des moments angulaires très différents, selon qu'ils sont produits par proton ou par ion lourd.

Cohen et al. pensent cependant que la prédominance de l'émission α pourrait plutôt provenir de ce que l'équilibre thermodynamique du noyau composé de Bohr n'est pas atteint complètement et la structure en particules α du noyau de carbone favoriserait l'émission de ces particules.

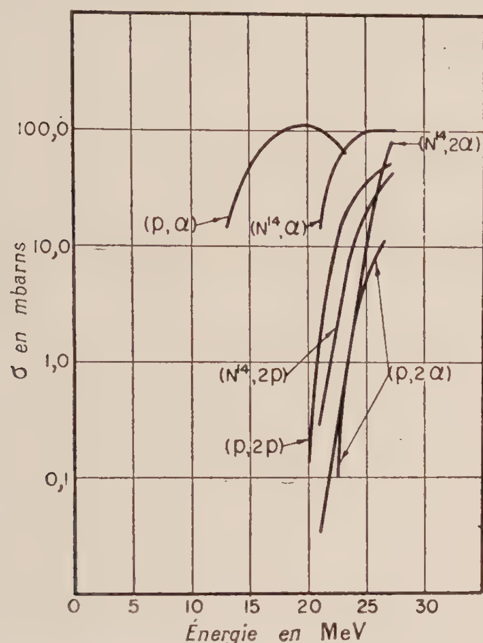


Fig. 1. — Sections efficaces en fonction de l'énergie d'excitation du noyau composé pour les réactions induites par des protons et par de l'azote.

On peut dire cependant pour conclure ce paragraphe que l'on a obtenu des informations suffisantes pour envisager la formation, par bombardement par ion lourd d'un noyau de fusion hautement excité auquel on peut tenter d'appliquer la méthode de la théorie statistique pour prévoir la désexcitation. L'accord n'est pas entièrement satisfaisant et l'on trouve généralement un excès de particules α. De nouvelles études demandent à être entreprises, en particulier sur les noyaux de Z moyens. Un travail de ce type sur l'argent est projeté au Laboratoire de Physique Nucléaire à Orsay.

2. **Réactions de stripping et multi-stripping. Éclatement du noyau projectile.** — C'est au cours de l'étude de l'interaction des ions lourds ^{14}N de plus de 50 MeV sur l'aluminium que Chackett et al. [10] constatèrent que le rendement maximum ne correspondait pas à celui d'un noyau de fusion après évaporation, mais à un noyau de Z beaucoup plus bas, le phosphore 32 qui correspondrait à l'évaporation d'un proton et de deux particules α.

Par ailleurs, des expériences faites par Webb, Reynolds et Zucker [11] à Oak Ridge, avec des azote de seulement 25,5 MeV, conduisent à des résultats très différents, avec essentiellement une prédominance de ^{38}K qui n'est pas en désaccord avec la fusion en un noyau composé $^{41}Ca^*$. Les différences entre les deux séries d'expériences sont illustrées dans le tableau suivant. L'énergie des azote d'Oak Ridge est très voisine de la barrière de potentiel de ^{27}Al alors que celle des azote de Birmingham est beaucoup plus grande.

Les valeurs pour être comparées ont été normalisées sur l'isotope ^{38}K par Fremlin [4]. Celui-ci indique également, pour chaque noyau, le nombre de particules qui seraient évaporées à partir du noyau composé, l'énergie nécessaire pour que ces particules chargées franchissent la barrière de potentiel, et les énergies des réactions d'évaporation.

Un autre aspect intéressant est fourni par l'examen de la variation de ces rendements en fonction de l'énergie des ions lourds. Chackett et al. ont fait des mesures pour plusieurs épaisseurs de cible (*fig.* 2)

TABLEAU II

Rendements relatifs du bombardement de Al pa ^{14}N (noyau composé : $^{41}Ca^*$)

Noyau formé	Évaporation supposée		Q Évap. (MeV)	Barrière (MeV)	Rt Birmingham	Oak Ridge
^{11}C	2n	7α	— 58,1		5	0,03
^{13}N	3np	6α	— 65,7		20	2,8
^{15}O	2n	6α	— 47,8		30	—
^{18}F	2np	5α	— 50,8		20	3,7
^{24}Na	p	4α	— 22,9	— 55	11	3,4
^{27}Mg	2p	3α	— 21,6	— 51	0,5	0,14
^{28}Al	p	3α	— 12,0	— 38	140	
^{31}Si	2np	2α	— 10,7	— 34	14	0,07
^{30}P	2np	2α	— 22,5	— 48	60	
^{32}P	p	2α	— 2,2	— 22	500	2,8
^{35}S	2p	α	— 2,6	— 19	150	
^{34}Cl	2np	α	— 16,4	— 35	100	0,21
^{38}Cl	3p		— 6,4	— 20	5-10	1,1
^{38}K	2np		— 9,0	— 20	75	75
^{38}K	t		— 0,5	— 5	75	75

grâce à des empilements. La première feuille mince a des rendements très bas que l'on explique par le moment vers l'avant des produits qui quittent la feuille. Ensuite, on peut distinguer deux comportements très différents en fonction de l'énergie selon que les noyaux formés sont légers ou lourds. Les premiers, ^{11}C, ^{13}N, ^{18}F, ont un rendement qui a plutôt tendance à augmenter au fur et à mesure que le faisceau s'enfonce dans la cible, c'est-à-dire que l'énergie diminue. On peut supposer que ces produits sont dus à la perte par ^{14}N de particules en traversant l'aluminium (^{13}N et ^{11}C) et pour ^{15} O et ^{18}F au pick-up d'un proton et d'une particule α.

Pour les noyaux lourds, au contraire, passée l'augmentation initiale correspondant au recul de plusieurs microns, le rendement décroît aussi bien pour ^{32}P que pour ^{28}Al, ^{35}S et ^{27}Mg. Cette décroissance s'explique par la baisse du nombre et de l'énergie des ions ^{14}N au fur et à mesure de l'enfoncement. (Il faut se rappeler que le faisceau n'est pas monoénergétique.)

L'explication suggérée pour tous ces aspects par Chackett, Walker et Fremlin est qu'aux hautes énergies, un mécanisme nouveau apparaît qui correspond à l'éclatement du projectile dans le champ du noyau cible. Ce dernier est frappé alors non plus par un seul projectile, mais par l'ensemble des morceaux d'une façon analogue à un tir de « chevrotines ».

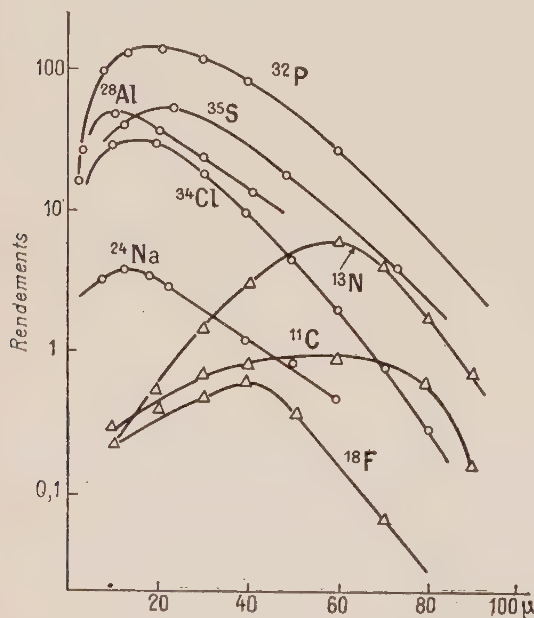


Fig. 2. — Rendements relatifs des produits de réaction (Al + ^{14}N) en fonction de l'énergie des ions lourds.

L'énergie nécessaire pour dissocier ^{14}N en 3α, un proton et un neutron est de 19,8 MeV alors que par exemple la barrière pour ^{32}P est de 22 MeV et pour ^{30}P de 48 MeV. La production de ^{32}P avec un grand rendement serait due à :



$$^{27}\text{Al} + \text{n} + \alpha \rightarrow {}^{32}\text{P} + \gamma.$$

Une confirmation de cette hypothèse a été trouvée en bombardant l'aluminium par ^{16}O au lieu de ^{14}N. On est amené, dans ce dernier cas, à envisager l'éclatement en 4 particules α et les seules réactions seraient



$$^{27}\text{Al} + x\alpha \text{ avec } x \text{ compris entre 1 et 4.}$$

Ceci correspondrait à des maxima pour ^{38}K, ^{34}Cl et ^{30}P (1, 2 et 3α et évaporation d'un neutron) beaucoup plus que ^{32}P et ^{28}Al. Chackett, Fremlin et Walker ont effectivement trouvé que le rendement relatif de ^{32}P n'était plus que de 5 (en prenant 100 pour ^{34}Cl) alors que celui de ^{30}P était de 35.

3. **Réactions de transfert d'un nucléon.** — Au cours d'une série de travaux sur les réactions induites par des ions azote de 22,5 MeV sur des noyaux légers, Zucker et ses collaborateurs [12] ont découvert un phénomène particulier intéressant, celui du transfert d'un nucléon. Par exemple, le bombardement de ^{10}B conduit à la formation de ^{11}C avec une section efficace importante. On pourrait envisager que le noyau composé ^{10}B + ^{14}N soit formé et que l'évaporation de 3α et d'un neutron conduise à ^{11}C. Ceci demanderait 11,07 MeV alors que le transfert d'un proton entre le noyau cible et le noyau projectile libère au contraire 1,15 MeV. La réaction s'écrit alors ^{10}B(^{14}N, ^{11}C)^{13}C.

De même, la formation de ^{13}N, dans la réaction ^{14}N(^{14}N ^{13}N)^{15}N, s'expliquerait ainsi. Reynolds et Zucker [12] ont étudié la distribution angulaire et l'énergie des azote 13 dans une chambre à gaz de 4,8 mm de diamètre. La distribution est nettement marquée vers l'avant et ceci d'autant plus que l'énergie des azote 14 est plus grande (entre 16 et 23,3 MeV). Cette observation indique bien qu'il s'agit d'un processus de stripping et non d'évaporation.

Hubbard et Merkel [13] ont fait une série d'études analogues, mais à une énergie de 145 MeV avec l'accélérateur linéaire de Berkeley. Ces cibles étaient en aluminium, cuivre et argent et les auteurs ont trouvé sur des collecteurs spécialement disposés les activités de ^{15}O, ^{13}N, ^{11}C et ^{18}F, correspondant à l'addition d'un proton, la perte d'un neutron, la perte d'un triton de ^{14}N. L'énergie est comprise entre 20 et 30 MeV et la direction vers l'avant est très privilégiée pour les ^{13}N formés.

La distribution angulaire des ions lourds ayant perdu un nucléon par transfert est d'ailleurs un sujet de recherche actuellement très étudié. McIntyre et al. [14] ont fait une étude de distribution pour la réaction ^{197}Au(^{14}N, ^{13}N)^{198}Au à différentes énergies. Cela a permis de trouver que le transfert était le plus important pour une distance d'approche minimum de $12,7 \pm 0,6.10^{-13}$ cm. Lorsque l'énergie devient importante le neutron transféré a une probabilité croissante d'être placé dans le continuum du noyau ^{197}Au, plutôt que dans un état lié. Toth [14 *bis*] a également précisé la distribution angulaire des ^{13}N dans la réaction ^{14}N(^{14}N, ^{13}N)^{15}N à 26,5 MeV. La distance minimum d'approche est déterminée par la formule de diffusion classique,

$$\delta = \frac{Z_1 Z_1 e^2}{2E}\left(1 + \csc\frac{\theta}{2}\right).$$

La valeur trouvée est de $10,56 \pm 0,50\ 10^{-13}$ cm. Ceci correspond à un paramètre r_0 de $2,19\ 10^{-13}$ cm, puisque $\delta = r_0(A_1^{1/3} + A_2^{1/3})$. Cette valeur est élevée et montre que les phénomènes de transfert ont lieu lorsque les noyaux sont encore largement séparés.

Le phénomène de transfert d'un nucléon est un pro-

blème intéressant du point de vue théorique car il est possible qu'on en tire des renseignements sur la densité des neutrons ou des protons à la surface nucléaire. Il a été abordé par Breit [15].

Avant de quitter les réactions d'ions lourds sur des noyaux de même Z et de même A, il nous faut signaler un type de phénomène tout récemment découvert : l'association des deux noyaux en états « moléculaires ». Almqvist et al. [16], en étudiant les courbes d'excitation des différents produits de la réaction (^{12}C, ^{12}C) observèrent des résonances inattendues de largeur importante (300 keV) qui ne peuvent s'expliquer par le modèle du noyau composé. Ces résonances commencent à apparaître à une énergie incidente légèrement inférieure à celle de la barrière de potentiel (6 MeV dans le système du centre de masse, 20 MeV d'excitation dans ^{24}Mg) ; on les a attribuées à des états quasi-moléculaires de faible durée de vie (10^{-20} s) entre les deux noyaux de carbone. Ces états conduiraient ensuite soit au noyau composé, soit à l'émission d'une particule légère, soit à la réémission d'un noyau de carbone.

Un tel phénomène n'est pas observé pour l'oxygène et la raison invoquée serait la plus grande rigidité de la structure en couche fermée dans ce dernier nuclide. Vogt et McManus [16 *bis*] ont discuté les fondements de ce nouveau type d'état de deux noyaux en faisant intervenir les potentiels nucléaires et coulombiens et la déformation des deux noyaux lorsque leurs surfaces se touchent. Ils envisagent des oscillations le long d'un axe reliant les deux noyaux.

4. **Étoiles de désintégration provoquées par les ions lourds.** — Lorsqu'on examine les réactions induites par ion lourd aux émulsions nucléaires, on distingue, outre les diverses caractéristiques données jusqu'ici, un phénomène assez rare, mais présentant un caractère très nouveau. L'un des noyaux réagissant se brise en fragments tandis que l'autre ne semble présenter aucun autre dommage que celui d'un recul élastique. Miller [17] a observé ainsi la rupture de ^{12}C en 3 particules α. Parfanovich [18] a constaté la rupture de ^{14}N en une particule α et probablement en ^{10}B. Les sections efficaces de tels événements sont de l'ordre de dizaines de millibarns. Miller a tenté de les expliquer à partir du modèle à particules α du noyau de ^{12}C. Une des particules serait diffusée par le noyau rencontré. Le champ coulombien aiderait à cette désintégration.

Un autre phénomène, lié d'ailleurs au précédent, a été observé dans les émulsions nucléaires. Il correspond probablement à ce qu'après la rupture en plusieurs fragments de l'un des noyaux, l'autre capture un des fragments. La section efficace de production de ces étoiles augmente avec l'énergie du projectile. Elle est plus importante sur les cibles légères (C, N, O) que lourdes (Ag, Br).

Miller a également étudié la distribution angulaire des particules α issues de ces étoiles et a trouvé qu'elle était vers l'avant, surtout pour les noyaux cibles lourds. Le spectre d'énergie de ces particules α marque un fort maximum aux basses énergies (quelques MeV) au moins, pour C, N et O.

Des expériences toutes récentes ont été faites à Yale [19] avec des ions lourds ^6Li bombardant des cibles d'or. Les lithium se désintègrent en particules alpha, deutons et protons. La section efficace de formation des α est élevée et croît de 40 à 500 millibarns lorsque l'énergie des ions passe de 25 à 60 MeV. Gluckstern et Breit [20] ont examiné comment le champ électrique du noyau lourd cible pouvait rompre le lithium en particule α et deuton.

Tous ces résultats sont à rapprocher de la constatation déjà faite à plusieurs reprises que l'émission α était favorisée par rapport à celle qu'on devrait observer par évaporation d'un noyau composé et que ces particules α sont au moins partiellement produites par un mécanisme d'interaction directe étranger à celui de la désexcitation. Le mécanisme de la production d'étoiles et celui des réactions du type chevrotine est sans doute le même.

5. **Noyaux lourds. Détermination des rapports** $\frac{\Gamma_n}{\Gamma_f}$. — On sait qu'à partir d'une certaine valeur de Z^2/A un nouveau modèle de désintégration apparaît en plus de la désexcitation gamma et de l'émission de nucléons ; la plupart des informations concernant l'importance relative de la fission par rapport à l'évaporation de neutrons ont été recueillie, soit par photofission, soit par bombardement d'éléments lourds par hélions. Les travaux menés à Berkeley [21] ont permis d'apporter des renseignements sur le rapport Γ_n/Γ_f de la largeur d'émission de neutron sur la largeur de fission pour divers noyaux compris entre le thorium et la californium en mesurant les sections efficaces des réactions (α, 4n) (α, 3n) (α, 2n) et (α, n) et en comparant aux sections efficaces théoriques déduites de la théorie de l'évaporation à partir du noyau composé. De la différence entre cette valeur théorique et la valeur expérimentale, on peut déduire une estimation de la probabilité de fission pour un noyau de A moyen et de Z moyen compris entre ceux du noyau cible et ceux du noyau composé. La compétition Γ_n/Γ_f intervient en effet à chaque stade de l'évaporation d'un neutron et l'on est amené à définir un rapport moyen $\overline{\Gamma_n}/(\Gamma_n + \Gamma_f)$ tel que la section efficace pour une énergie d'excitation E et pour x neutrons émis s'écrit :

$$\sigma(A, xn) = \left(\frac{\overline{\Gamma_n}}{\overline{\Gamma_n + \Gamma_f}}\right) \ P(E, x)\, \sigma_c$$

où σ_c est la section efficace inélastique de formation du noyau composé et $P(E, x)$ la probabilité d'émission de x neutrons par évaporation. On obtient ainsi des résultats intéressants pour des énergies d'excitation inférieures à 40 MeV.

Pour des énergies plus élevées, on est conduit, en utilisant seulement des projectiles « légers » comme les protons ou les hélions, aux phénomènes d'interaction directe décrits par Serber [22]. Ces projectiles peuvent provoquer une cascade de chocs individuels dans le noyau cible et la répartition de ces chocs suit les lois du hasard. Certains nucléons peuvent être éjectés des noyaux et on obtient toute une distribution d'énergies d'excitation. Comme on ne dispose plus d'une seule valeur E d'énergie d'excitation, la comparaison précédente devient beaucoup plus difficile. Il faut au contraire bénéficier des données apportées par les expériences précédentes pour essayer d'interpréter les résultats, comme cela a été fait récemment pour le thorium par Lefort, Simonoff et Tarrago [23].

Le bombardement d'un noyau lourd par un ion

lourd de grande énergie permet de pallier à ces difficultés et d'obtenir un noyau très hautement excité sans risque d'éjection directe de nucléons. Toute une série de travaux se développent sur ces problèmes aussi bien à Berkeley qu'à Moscou.

L'importance de la fission apparaît encore peu au cours du bombardement d'or et de tantale et le noyau composé issu de la fusion semble évaporer des neutrons selon la théorie statistique [24]. Il en est de même très approximativement pour le platine bombardé par ^{13}N et par ^{12}C [25] et pour le tungstène soumis au néon [26]. Le maximum d'évaporation semble se trouver aux alentours de 5 à 6 neutrons pour des énergies d'environ 60 MeV. Le travail plus complet de Baroboschkine et al. [27] donne les fonctions d'excitation des réactions (N, 4n), (N, 5n) et (N, 6n) dans l'or entre 70 et 130 MeV. Ce sont Sikkeland et al. [28], d'une part, et Tarantin et al. [29] qui ont abordé la compétition-fission spallation sur des noyaux fissionnant facilement.

En bombardant le thorium 232 par les ions ^{12}C et ^{13}C, Gousseva et al. [30] ont obtenu ainsi le curium 240. De même Volkov et al. [31] ont produit le californium et le fermium par ions lourds sur l'uranium ou le plutonium. Nous reviendrons sur ce mode de production des transuraniens, mais nous examinons ici les conclusions qu'en a tiré principalement Tarantin [32] sur le rapport moyen $\overline{G_n} = \dfrac{\overline{\Gamma_n}}{\Gamma_n + \Gamma_f}$ pour divers isotopes et qui sont reproduites dans le tableau suivant III.

TABLEAU III

CIBLE	RÉACTION	ISOTOPE MESURÉ	NOYAU MOYEN	Γ_n/Γ_f
^{232}Th	(^{12}C 4n)	^{240}Cm	^{242,5}Cm	0,22
id.	(^{13}C 5n)	»	^{243}Cm	0,27
^{238}U	(^{12}C 4n)	^{246}Cf	^{248,5}Cf	0,21
id.	(^{12}C, 5n)	^{245}Cf	^{248}Cf	0,24
id.	(^{13}C, 5n)	^{246}Cf	^{249}Cf	0,29
id.	(^{13}C, 6n)	^{245}Cf	^{248,5}Cf	0,29
^{241}Pu	(^{13}C, 4n)	^{250}Fm	^{252,5}Fm	0,12
^{238}U	(^{16}O, 4n)	^{250}Fm	^{252,5}Fm	0,09

Le même type de recherches a été poursuivi aux U. S. A. par Sikkeland, Thomson et Ghiorso [28] en faisant réagir les ions carbone sur ^{238}U. Les sections efficaces de ^{244}Cf, ^{246}Cf et ^{242}Cm ont été mesurées à diverses énergies des ions comprises entre 50 et 100 MeV. L'accord est satisfaisant entre les résultats expérimentaux (C, 4n) et (C, 6n) et le calcul en tenant compte de $\dfrac{\overline{\Gamma_n}}{\Gamma_n + \Gamma_f}$ déterminé par ailleurs grâce aux bombardements par α, et en supposant l'évaporation à partir du noyau composé ^{248}Cf. Le calcul est conduit selon la méthode classique de Jackson [39] en choisissant une température nucléaire τ de 0,90 MeV, et un paramètre r_0 de 1,55 10^{-13} cm.

Sikkeland et al. [28] ont également mesuré les sections efficaces de la réaction (C, α 4n). La courbe de la fonction d'excitation (voir *fig.* 3) présente un pic très élargi qui ne peut s'expliquer par un processus d'évaporation et il est possible qu'un mécanisme de stripping et de pénétration de ^{8}Be dans le noyau d'uranium se produise. Ceci modifie bien entendu considérablement le calcul de Γ_α/Γ_f rapport d'évaporation α et de fission.

L'utilisation des ions lourds permet donc d'espérer que les rapports Γ_n/Γ_f pourront être établis pour un grand nombre de noyaux et que l'on pourra avoir la réponse définitive à la question de savoir si ces rapports dépendent de l'énergie d'excitation. Il semble jusqu'ici qu'ils en soient indépendants, mais les données sont encore insuffisantes.

Ce paragraphe ne peut pas omettre l'examen proprement dit des caractéristiques de la fission induite par ions lourds. Presque tous les travaux sur ce sujet sont dus à Tarantin, Flerov et leurs collaborateurs [34], qui ont mesuré les sections de fission à diverses énergies et la distribution des masses des fragments pour l'or et l'uranium. Brown, Price et Willis [35] ont fait un travail analogue sur l'uranium. On retrouve la courbe symétrique catactéristique de la fission à haute énergie.

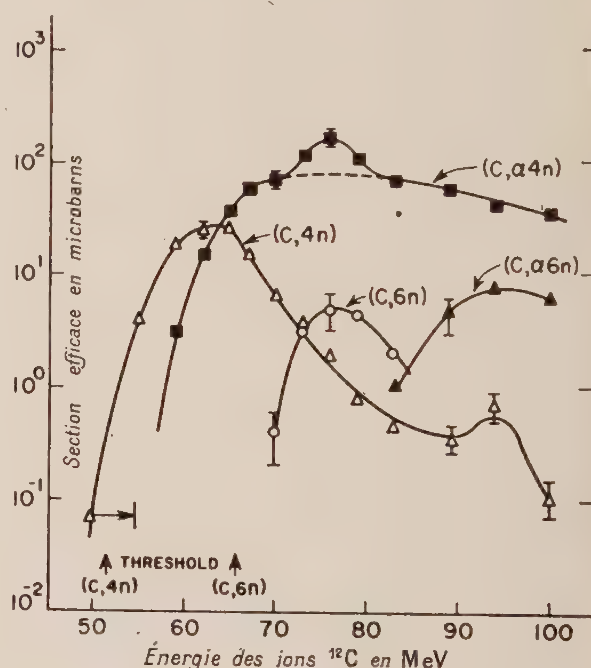


FIG. 3. — Réactions induites par ^{12}C sur ^{238}U d'après Sikkeland et al. [28].

Larsh et al. [36] ont récemment étudié la distribution en angle et en énergie des fragments de fission de l'or par les ions carbone, au moyen de détecteurs à scintillation gazeux et de jonctions p-n au silicium. Ils ont obtenu des renseignements fort intéressants sur l'énergie d'excitation moyenne à laquelle la fission peut avoir lieu. Elle est d'environ 20 MeV, que l'énergie des ions ^{12}C soit de 72 ou de 123 MeV. Cette valeur est relativement basse. Une deuxième série d'expériences ont été faites sur le même sujet par Viala et al. [37]. Elles confirment que l'énergie cinétique des fragments ne dépend pas de l'énergie de bombardement (entre 92 et 125 MeV). Par ailleurs la fission a lieu, semble-t-il, par le processus au cours duquel le rapport neutron à proton n'est pas modifié. Il y aurait de 6 à 8 neutrons émis avant la fission et le noyau

moyen fissionnant serait équivalent à ^{196}Bi. Pour la première fois, ces auteurs ont calculé l'effet du moment angulaire sur la compétition entre fission et évaporation de neutrons.

Il semble par ailleurs que la fission induite par ion lourd ait une section efficace plus élevée que par protons ou autre projectile léger. L'exemple le plus net est celui du bombardement du rhenium par l'azote de 80 MeV par Druin et al. [38]. Le noyau composé formé est ^{199}Pb, très déficient en neutrons, et son énergie d'excitation est d'environ 63 MeV. On obtient une section efficace 30 fois supérieure à celle du plomb provoquée par neutron ou du thallium provoquée par protons de 84 MeV.

Cet effet provient-il du grand moment angulaire apporté par l'ion lourd dans le noyau ? Il ne semble pas que celui-ci ait une influence notable sur Γ_f/Γ_n. Est-il dû à la formation d'un noyau composé déjà pauvre en neutrons ? Cette déficience en neutrons joue, semble-t-il, assez peu sur la fission au niveau du plomb. La question reste ouverte et d'autres travaux sont nécessaires.

6. **Réactions par ions lourds en tant que mode de production de noyaux déficients en neutrons.** — En fusionnant avec un isotope stable du milieu ou de la fin du tableau périodique, un ion lourd conduit à un nouveau noyau déficient en neutrons par rapport à la stabilité. Il se trouve que le phénomène de fission spontanée a permis de découvrir un très grand nombre d'isotopes à excès de neutrons émetteurs β^-, tandis que les noyaux se désintégrant par émission β^+ ou par capture sont en plus petit nombre. L'utilisation des ions lourds comme moyen d'exploration de cette région est toute indiquée. Hollander [39] produit un nouvel isotope du brome ^{74}Br, et Hollander et Kalkstein [40] ont obtenu ^{126}Ba et ^{126}Cd à partir de l'indium. Farragi et al. [5] ont aussi trouvé un rubidium de masse 79 et un sélénium de masse 71. De même Chackett et Chackett [7] ont indiqué la formation par bombardement de thallium des isotopes 191 et 193 du thallium, et ils ont précisé la période de ^{188}Au.

Faler et Rasmussen [39 *bis*] ont obtenu les isotopes 173 et 174 du tantale par bombardement d'oxyde d'holmium par ^{14}N.

Un des domaines les plus intéressants est celui des isotopes de faibles A de l'astate, du polonium, des émanations et du francium. En effet, on connaît l'influence de la couche à 126 neutrons sur la stabilité des noyaux dans ce domaine et les isotopes ayant moins de 126 neutrons ont des périodes de désintégration beaucoup plus longues et les énergies des rayons α sont plus faibles. Par ailleurs, bon nombre de ces noyaux présentent des embranchements de désintégration par capture électronique et les rapports $\lambda_\alpha/\lambda_{EC}$ ne sont pas tous bien déterminés.

Stoner et Hyde [41] ont inauguré l'utilisation des ions azote pour produire plusieurs isotopes de l'émanation par bombardement de l'or. Ils ont pu ainsi déterminer les modes de désintégration des isotopes 204, 206, 207 et 208 de l'émanation, ainsi que les rapports d'embranchement alpha sur capture du polonium 202 et des émanations 206 à 208. Il est clair que ces recherches sont plus aisées à mener avec une cible d'or que, par exemple, en examinant les produits de spallation du thorium en raison du nombre beaucoup plus grand d'émetteurs α produits dans ces dernières réactions.

Burcham [20] a également étudié ces isotopes légers de la région polonium-émanation. Récemment, Atterling et Forsling [42] ont produit, en bombardant le tungstène avec des ions néon 20, puis le platine avec les ions carbone, les isotopes 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204 du polonium dont les périodes de désintégration ou même l'existence n'étaient pas très bien connues.

Ce même genre de travaux risque d'apporter de nombreuses informations pour les transuraniens. Il n'est pas exclu que l'on puisse produire ainsi des isotopes de masse voisine de 220 pour le curium ou l'americium, et disposer entre le curium 250 et le curium 220 de trente isotopes !

Un autre aspect de l'utilité des ions lourds est relatif à la production d'isomères de spin élevé. Fremlin [5] pense que le grand moment angulaire apporté par un ion lourd de 100 ou 150 MeV peut conduire à la formation d'un noyau composé de spin 50 ou plus. L'effet du moment angulaire sur les réactions nucléaires n'est pas très bien compris, mais il ne semble pas que l'on ait pu jusqu'ici observer une influence très particulière de sa grande valeur dans le cas des bombardements par ion lourd.

Polikhanov et Chubukov [43] ont obtenu le cadmium 115 de 43 jours de période parmi les produits de fission du bombardement d'or aux ions lourds.

7. **Production d'éléments transuraniens.** — On a fondé beaucoup d'espoir sur la production d'éléments transuraniens par ions lourds.

Les transuraniens ont été obtenus jusqu'ici principalement par bombardement de neutron, jusqu'à ce que le rapport $\frac{\text{neutron}}{\text{proton}}$ entraîne l'émission β^- et l'apparition d'un noyau de Z plus élevé. La figure 4 empruntée à Seaborg [44] illustre comment un flux très élevé de neutrons peut conduire à ^{254}Fm à partir d'une cible de ^{239}Pu. Mais, au fur et à mesure que l'on accroît Z, la fission spontanée prend une importance telle qu'on ne peut espérer dépasser $Z = 102$.

L'utilisation des ions lourds paraît pallier à la difficulté puisqu'on forme directement par fusion du noyau cible et du projectile lourd un noyau composé de Z beaucoup plus élevé que le Z de départ. Malheureusement, la plus grande part de la réaction conduit à la fission en raison de la grande énergie d'excitation apportée au noyau composé, énergie initialement indispensable à l'ion lourd pour vaincre la barrière de potentiel. La désexcitation provoque l'évaporation de neutrons et, à chaque stade de cette évaporation, intervient, comme on l'a vu au paragraphe 5, la compétition avec la fission. Plus l'énergie est élevée, plus le nombre d'étapes d'évaporation est grand et plus la fission intervient. Il y a donc intérêt à prendre le projectile le plus léger possible disposant d'une énergie au voisinage de la barrière de potentiel et à bombarder la cible la plus lourde possible. On est limité alors par l'existence d'éléments en quantité suffisante et c'est déjà un tour de force que de disposer de cibles de curium, en laissant dans des flux de 10^{14} neutrons par cm^2 et par seconde du plutonium pendant plusieurs années. On sait que l'élément 102 (isotope 254) a été découvert par Ghiorso et Seaborg [45] par bombardement de ^{246}Cm par ^{12}C accéléré à 100 MeV à l'accélé-

rateur linéaire de Berkeley, après une identification erronée faite à Stockholm.

Il reste cependant un espoir, d'ailleurs confirmé par des expériences de Ghiorso et al. [46]. Le phénomène de réaction en « chevrotine » décrit pour les éléments légers se produit aussi sur les éléments lourds lorsque l'ion lourd est assez énergique. En bombardant ^{242}Pu par des ions oxygène, on obtient des rendements importants en curium, californium et fermium.

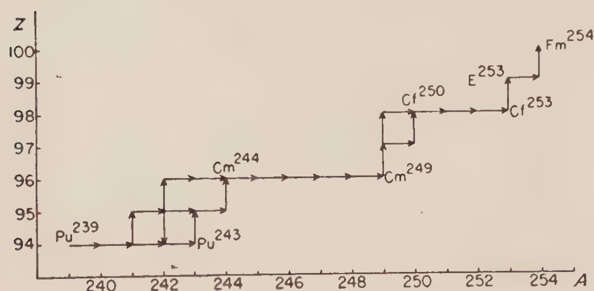


Fig. 4. — Production de transuraniens par réactions successives des neutrons sur le plutonium, le curium, etc... (d'après G. T. Seaborg).

On peut donc penser que les éléments au delà de 102 pourraient être formés par ions très lourds sur des cibles de plutonium ou de curium.

Quoi qu'il en soit, les périodes seront très courtes et l'identification extrêmement délicate. G. T. Seaborg [44] a montré quelles perspectives étaient possibles et quelles méthodes révolutionnaires devraient être utilisées.

Perspectives d'études. — On se rend compte, d'après les questions soulevées précédemment, que l'étude des réactions par ions lourds doit bénéficier dans l'avenir de perfectionnements techniques indispensables.

En premier lieu, il n'est plus possible d'utiliser des faisceaux d'énergie mal définie et les progrès des sources d'ions dans ce sens ont déjà permis de commencer des travaux avec des faisceaux monoénergétiques. De même, l'utilisation de faisceaux externes est très souhaitable car elle rend possible la mesure des sections efficaces *absolues* et la comparaison avec des réactions nucléaires induites par protons ou hélions.

Les méthodes de détection des noyaux formés s'adaptent également au fait que l'énergie de recul est assez importante. De plus en plus, on place derrière la cible une feuille mince qui collecte les noyaux de recul et la séparation est immédiate. Le principe d'une telle technique permet des développements importants, par exemple, par collection continue. Parmi les problèmes à aborder, sans insister sur les tentatives de produire de nouveaux transuraniens et des isotopes déficients en neutrons, il semble que celui des réactions du noyau projectile éclatant au voisinage du noyau cible est un des plus intéressants.

Il serait souhaitable, d'une part, de pouvoir utiliser des ions plus lourds et différents de ^{12}C ou ^{16}O pour lesquels la sous-structure α est très probable, d'autre part, de les accélérer suffisamment pour que l'étude ne soit plus limitée aux éléments légers.

Le problème d'examiner comment se produit la désexcitation d'un noyau composé par fusion d'ion lourd et du noyau cible est également plein d'intérêt.

Des travaux simultanés de spallation par protons et de fusion par ion lourd sur des noyaux très voisins et judicieusement choisis permettraient d'obtenir quelques renseignements sur les noyaux excités. La conjonction d'un synchrocyclotron et d'un cyclotron à ions lourds est donc très favorable. Enfin, la fission par ion lourd a été très peu étudiée. Elle risque de présenter des caractères assez particuliers.

Un cyclotron à énergie variable pour l'accélération des ions lourds (CEVIL) est actuellement en construction à la Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Laboratoire de Physique Nucléaire. Il disposera en principe des caractéristiques nécessaires pour aborder la plupart des problèmes exposés succinctement ici dans des conditions très favorables.

Manuscrit reçu le 4 juin 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Voir Walker, Fremlin, Link et Stephens, *Brit. J. appl. Physics*, 1954, **5**, 157.
[2] Miller, Hamilton, Purnam, Haymond et Rossi, *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 486.
[3] Breit, Hull et Gluckstern, *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 74.
[4] Fremlin, Heavy ion reactions. Nuclear reactions. Endt et Demeur Ed., North Holland, 1959.
[5] Beydon, Chaminade, Crut, Faraggi, Olkowski et Papineau, *Nuclear Physics*, 1956, **2**, 593.
[5 *bis*] Chaminade, Cros, Gratot et Le Pape, *Nuclear Physics*, 1956, **2**, 634.
[6] Atterling, Beydon, Crut et Olkowski, *Nuclear Physics*, 1956, **2**, 619.
[7] Chackett et Chackett, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1957, **4**, 225. 1re Conf. Gatlinbourg, *O. R. N. L.*, 1958, **2606** 237.
[8] Greenless et Souch, *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 682.
[9] Cohen, Reynolds et Zucker, *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1617.
[10] Chackett, Fremlin et Walker, *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 173.
[11] Webb, Reynolds et Zucker, *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 749.
[12] Reynolds (H. L.) et Zucker (A.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 226.
[13] Hubbard et Merkel, *O. R. N. L.*, 1958, **2606**, 301.
[14] McIntyre, Jobes et Watts, 2e Conf. Gatlinbourg, 2-4 mai 1960.
[14 *bis*] Toth
[15] Breit (G.) et Ebel (M.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 679 ; 1956, **104**, 1030.
[16] Almqvist, Bromley et Kuehner, *Phys. Rev.*, Lett. **4**, 1960, 10, 515.
[16 *bis*] Vogt et McManus, *Phys. Rev.*, Lett. **4**, 1960, 10, 518.
[17] Miller (J. F.), *U. C. R. L.*, 1902 (1952).
[18] Parfanovich, Rabin et Semchinova, *J. Exp. teor. phys.*, 1956, **31**, 188.
[19] Anderson (C. E.), 2e Conf. Gatlinbourg, 2-4 mai 1960.
[20] Gluckstern et Breit, 2e Conf. Gatlinbourg, 2-4 mai 1960.
[21] Voir en particulier : Vandenbosch (R.) et Seaborg

(G. T.), *Phys. Rev.*, 1958, **110**, 507. Glass, Carr, Cobble et Seaborg, *Phys. Rev.*, 1956, **104**, 434. Foreman, Gibson, Glass et Seaborg, *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 382.

[22] Serber (R.), *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 1114.

[23] Léfort, Simonoff et Tarrago, *J. Physique Rad.*, 1960, **21**, 338.

[24] Burcham (W. E.), *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 555 ; 1954, A **67**, 733.

[25] Atterling (H.), Forsling (W.) et Astrom (B.), *O. R. N. L.*, 1958, **2606**, 248.

[26] Atterling (H.), Forsling (W.) et Astrom (B.), Proc. Intern. Conf. sur les réactions nucléaires. *Physica*, 1956, **22**, 1193.

[27] Baraboschkine, Karamian et Flerov, *J. Exp. Teor. Phys.*, 1956, **32**, 1294.

[28] Sikkeland (T.), Thomson (S. G.) et Ghiorso (A.), *Phys. Rev.*, 1958, **112**, 543.

[29] Guerlit, Gousseva, Miassoyedov, Tarantin, Filippova et Flerov, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1957, **33**, 339.

[29 *bis*] Tarantin, Guerlit et Gousseva, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1958, **34**, 220.

[30] Gousseva, Miassoyedov et Tarantin, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1959, **37** 977.

[31] Volkov, Gousseva, Miassoyedov, Tarantin et Filippova, *J. Exp. Theor. Phys.*, 1959, **37**, 1207.

[32] Tarantin (N. I.), *J. Exp. Theor. Phys.*, 1960, **38**, 250.

[33] Jackson, *Can. J. Physique Rad.*, 1956, **34**, 767.

[34] Flerov, *O. R. N. L.*, 1958, **2606**, 384.

[35] Brown, Price et Willes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1956, **3**, 9.

[36] Larsh, Gordon, Sikkeland et Walton, 2e Conf. Gatlinbourg, 2-4 mai 1960.

[37] Viola, Blann et Thomas, 2e Conf. Gatlinbourg, 2-4 mai 1960.

[38] Druin, Polikanov et Flerov, *J. Eksp. Teor. Phys.*, 1957, **32**, 1289.

[39] Hollander (J. M.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 518.

[39 *bis*] Faler et Rasmussen, *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 265.

[40] Kalkstein et Hollander, *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 730.

[41] Stoner et Hyde, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1957, **4**, 77.

[42] Atterling et Forsling, *Arkiv. Fys.*, 1959, **15**, 81.

[43] Polikanov et Chubukov, *J. Exp. Teor. Phys.*, 1960, **38**, 295.

[44] Seaborg (G. T.), The transuranium elements. Yale University Press, 1958.

[45] Ghiorso, *O. R. N. L.*, 1958, **2606**, 34.

[46] Ghiorso, Rossi, Harvey et Thompson, *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 257.

REVUE DES LIVRES

Mathieu (J. P.) et Ourisson (G.), **Tables de Constantes et Données Numériques : Constantes sélectionnées. Pouvoir Rotatoire Naturel** II. **Triterpènes.** (1 vol. 21 × 27 cm., 302 pages, Pergamon Press, 1958.)

Il n'est guère besoin de rappeler l'utilité d'une table de constantes pour le chercheur. La constitution de cet outil de travail manifeste, de façon tangible, le dévouement de quelques-uns qui poursuivent longtemps un travail fastidieux et ingrat au bénéfice de tous.

Un renseignement chiffré ne prend toute sa valeur que si l'on connaît le degré de confiance qui peut lui être accordé : une part importante du travail des auteurs a donc été l'examen critique des mémoires dépouillés ; un système de notation simple permet au lecteur de tirer immédiatement le meilleur parti de ce travail. Mais les auteurs ont aussi eu un autre souci : rendre le plus aisé possible l'usage de la table. A cet effet des index alphabétiques en facilitent la consultation.

Les modes de classement suivants ont ainsi été adoptés :

Dans la table générale ont été successivement groupés tous les isomères du lanostane, de l'ambrane, de l'onocérane, de l'oléanane, de l'ursane, du gammacérane et du lupane. A l'intérieur de chacun de ces groupes, les isomères sont classés par nombre d'atomes de carbone, comptés abstraction faite des dérivés fonctionnels (c'est-à-dire des atomes de carbone séparés du squelette fondamental par un hétéroatome).

Pour chaque substance sont donnés : la masse moléculaire, le solvant, la concentration, la température à laquelle a été faite la mesure et le pouvoir rotatoire spécifique correspondant. Si la longueur d'onde à laquelle a été faite la mesure est différente de 589 mμ, elle est spécifiée.

Un index alphabétique comporte les noms systématiques portés dans la Table de Constantes, éventuellement accompagnés de leurs noms vulgaires et de la liste des dérivés du composé ; le numéro de la page et la lettre de la ligne correspondante de la Table sont indiqués à la suite. Chaque substance est indexée par le nom de son squelette carboné, les préfixes étant rangés au-dessous, entre parenthèses.

Les noms vulgaires sont cités à leur place alphabétique suivis du nom systématique et, s'il y a lieu, de la liste des dérivés du composé.

Les noms appartenant à une nomenclature ancienne ou erronée sont généralement indexés avec renvoi au nom vulgaire actuel ou identification au nom systématique.

Enfin, les nombreux composés qui furent ultérieurement reconnus être des mélanges de triterpènes ont aussi leur nom dans l'index, suivi du mot « mélange ».

Les références bibliographiques sont en outre classées par année, puis par ordre alphabétique de périodique et, enfin, par ordre alphabétique de noms d'auteurs.

Une table alphabétique des noms d'auteurs, constitue un 3e Index.

La bibliographie est complète jusqu'au 1er janvier 1958.

Nous ne saurions mieux conclure qu'en citant la fin de la préface du Pr L. Ruzicka : « Je suis convaincu que ce livre servira admirablement de guide et d'encouragement aux futurs travaux sur les Triterpènes et je le recommande à l'attention de tous les Chimistes qui s'intéressent aux substances naturelles. »

J. Badoz.

Mathieu (J. P.), Desnuelle (P.) et Roche (J.), **Tables de constantes et Données numériques : Constantes Sélectionnées, Pouvoir Rotatoire Naturel** : III. **Amino-acides.** (1 vol. 21 × 27 cm, 62 pages, Pergamon Press, Paris, 1959. — 2.800 fr).

Les remarques générales faites à propos du tome II de ces Tables restent valables ici et nous ne les reproduirons pas.

La Table des Pouvoirs rotatoires est présentée d'après la formule brute des composés, par ordre croissant de C, puis de H, de O, de Cl, de S.

La formule est suivie du nom conforme aux recommandations de la Commission de chimie biologique faites lors de la XVIe Conférence de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée, puis, entre parenthèses, du nom systématique emprunté aux règles classiques de la nomenclature de chimie organique.

Pour chaque substance sont donnés : la masse moléculaire, le solvant, la concentration, la température à laquelle a été faite la mesure et le pouvoir rotatoire spécifique correspondant.

Les mémoires concernant la dispersion rotatoire, publiés avant la composition de la Table sont également signalés.

Un Index alphabétique permet de retrouver un amino-acide d'après son nom habituel.

La Bibliographie est complète jusqu'au 1er juillet 1958.

Nous ne pouvons que nous associer à l'hommage que le Pr J. T. Edsall rend aux auteurs, dans sa préface.

J. Badoz.

LETTRES A LA RÉDACTION

SUR LES INVARIANCES *C* ET *P* D'UN FERMION

Par K. H. Tzou
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Dans un article sur l'invariance *CP* des champs et de leurs interactions [1], Soloviev a examiné un lagrangien du champ de fermion qui est invariant par l'inversion combinée *CP* mais qui ne le serait pas par *C* et par *P* séparément. Nous allons démontrer que cela n'est pas vrai en réalité.

Sous une forme générale, on peut écrire ce lagrangien :

$$L = -\frac{1}{2}a(\overline{\Psi}\,\gamma_\lambda\,\mathfrak{D}_\lambda\,\Psi - \overline{\mathfrak{D}_\lambda}\,\overline{\Psi}\,\gamma_\lambda\,\Psi) - m\,\overline{\Psi}\,\Psi$$

$$-\frac{1}{2}b(\overline{\Psi}\,\gamma_5\,\gamma_\lambda\,\mathfrak{D}_\lambda\,\Psi - \overline{\mathfrak{D}_\lambda}\,\overline{\Psi}\,\gamma_5\,\gamma_\lambda\,\Psi), \qquad (1)$$

où a et b sont deux constantes réelles et $a^2 - b^2 = 1$. Nous prenons pour γ_λ quatre matrices hermitiennes correspondant à la métrique définie avec $x_4 = it$. Enfin $\mathfrak{D}_\lambda = \partial_\lambda - ieA_\lambda$, $\overline{\mathfrak{D}}_\lambda = \partial_\lambda + ieA_\lambda$, $\gamma_5 = \gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3\,\gamma_4$ et $\overline{\Psi} = \Psi^\dagger\,\gamma_4$. Les équations auxquelles doivent satisfaire les opérateurs Ψ et $\overline{\Psi}$ sont

$$\beta_\lambda\,\mathfrak{D}_\lambda\,\Psi + m\,\Psi = 0, \qquad (2)$$

$$\overline{\mathfrak{D}_\lambda}\,\overline{\Psi}\,\beta_\lambda - m\,\overline{\Psi} = 0. \qquad (3)$$

Comme les γ_λ, les matrices

$$\beta_\lambda = (a + b\,\gamma_5)\,\gamma_\lambda \qquad (4)$$

vérifient aussi les relations

$$\beta_\lambda\,\beta_\rho + \beta_\rho\,\beta_\lambda = 2\,\delta_{\lambda\rho}. \qquad (5)$$

On note pourtant que les β_λ ne sont pas des matrices hermitiennes. Cela n'empêche pas que (1) et les équations (2) et (3) constituent une bonne représentation du champ fermionique de Dirac. Au cas où les matrices de Dirac sont non-hermitiennes, on montre par (2) que le spineur adjoint est en général défini par

$$\overline{\Psi} = \Psi^\dagger\,\beta_4^\dagger\,z^{-1},$$

$$z\,\beta_\lambda^\dagger\,z^{-1} = \beta_\lambda.$$

La transformation z existe, car les $\beta_\lambda^\dagger$ vérifient aussi les relations (5). Dans notre cas avec les β_λ de (4), nous avons $z = a + b\gamma_5$, puis $\overline{\Psi} = \Psi^\dagger\,\gamma_4$, ce qui justifie la définition de $\overline{\Psi}$ dans L. D'autre part, comme l'a montré Soloviev, il existe une transformation canonique S telle que

$$S\,\beta_\lambda\,S^{-1} = \gamma_\lambda, \qquad (6)$$

$$\psi = S\Psi, \qquad \overline{\psi} = \overline{\Psi}\,\gamma_4\,S^\dagger\,\gamma_4 = \overline{\Psi}\,S^{-1},$$

où $\overline{\psi} = \psi^\dagger\,\gamma_4$ également. Dans ce cas, (1), (2), et (3) se réduisent aux expressions usuelles du lagrangien et des équations du champ de fermion avec simplement les γ_λ comme matrices de Dirac.

Selon Soloviev, les transformations des opérateurs Ψ et $\overline{\Psi}$ sous *C* et *P* sont définies comme d'habitude par (voir par exemple [2])

$$\Psi_C(e) = \Gamma_C\,\overline{\Psi}^T(-e), \quad \overline{\Psi}_C(e) = -\Psi^T(-e)\,\Gamma_C^{-1}, \qquad (7)$$

$$\Gamma_C^\dagger = \Gamma_C^{-1}, \qquad \Gamma_C\,\gamma_\lambda^T\,\Gamma_C^{-1} = -\gamma_\lambda\,;$$

$$\Psi_P(\boldsymbol{r}) = \Gamma_P\,\Psi(-\boldsymbol{r}), \qquad \overline{\Psi}_P(\boldsymbol{r}) = \overline{\Psi}(-\boldsymbol{r})\,\Gamma_P^{-1}, \qquad (8)$$

$$\Gamma_P^\dagger = \Gamma_P^{-1}, \quad \Gamma_P\,\boldsymbol{\gamma}\,\Gamma_P^{-1} = -\boldsymbol{\gamma}, \quad \Gamma_P\,\gamma_4\,\Gamma_P^{-1} = \gamma_4.$$

Dans ce cas, la première ligne de (1) est invariante mais la seconde ligne est anti-invariante par rapport à (7) et à (8). On a alors conclu que L n'est pas invariant par *C* et par *P* séparément mais qu'il l'est bien par l'inversion combinée *CP*.

Mais, dans la représentation avec (1) comme lagrangien, il n'y a aucune raison de supposer les transformations (7) et (8) pour Ψ et $\overline{\Psi}$ sous *C* et *P*. En fait, le lagrangien (1) et les équations du champ (2) et (3) sont bien invariants par rapport à *C* et à *P* séparément, si l'on définit les transformations correspondantes pour Ψ et $\overline{\Psi}$ comme suit :

$$\Psi_C(e) = \Omega_C\,\overline{\Psi}^T(-e), \quad \overline{\Psi}_C(e) = -\Psi^T(-e)\,\Omega_C^{-1}, \qquad (9)$$

$$\Omega_J\,\beta_\lambda^T\,\Omega_C^{-1} = -\beta_\lambda\,;$$

$$\Psi_P(\boldsymbol{r}) = \Omega_P\,\Psi(-\boldsymbol{r}), \quad \overline{\Psi}_P(\boldsymbol{r}) = \overline{\Psi}(-\boldsymbol{r})\,\Omega_P^{-1}, \qquad (10)$$

$$\Omega_P\,\boldsymbol{\beta}\,\Omega_P^{-1} = -\boldsymbol{\beta}, \qquad \Omega_P\,\beta_4\,\Omega_P^{-1} = \beta_4.$$

Ω_C et Ω_P ne sont pas des matrices unitaires, car les β_λ ne sont pas hermitiennes, mais la métrique d'unitarité est définie ici par

$$\gamma_4^T\,\Omega_C^\dagger\,\gamma_4\,\Omega_C = -1, \qquad \gamma_4\,\Omega_P^\dagger\,\gamma_4\,\Omega_P = 1, \qquad (11)$$

ainsi que

$$\gamma_4\,S^\dagger\,\gamma_4\,S = 1.$$

Il est évident que ces relations restent valables, si l'on y met γ_1, γ_2 ou γ_3 à la place de γ_4, mais nous définissons la métrique d'unitarité ici avec γ_4. Avec la transformation S, on démontre facilement que les nouveaux opérateurs du champ, ψ et $\overline{\psi}$, transforment sous *C* et *P* suivant des schémas qui sont identiques à (7) et à (8) respectivement, avec maintenant

$$\Gamma_C = S\,\Omega_C\,S^T, \qquad \Gamma_P = S\,\Omega_P\,S^{-1},$$

qui sont des matrices unitaires.

Nous pouvons donc conclure que, dans toute repré-

sentation possible, le champ d'un fermion est toujours invariant par rapport à C et à P séparément, si l'on définit bien les transformations correspondantes des opérateurs du champ. Il n'y a pas une formulation compatible du champ de Dirac à quatre composantes qui ne soit invariante par C et par P. C'est aussi le cas pour les invariances T et M [2]. Les représentations différentes sont toutes liées les unes aux autres par des transformations canoniques du type S.

Cette conclusion sur les invariances séparées par rapport aux inversions ne s'applique évidemment pas au champ de Dirac à deux composantes ni aux interactions des champs.

Lettre reçue le 25 mai 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Soloviev (V. G.), *Nuclear Physics*, 1958, **6**, 618.
[2] Tzou (K. H.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 597, 933.

MISE EN ÉVIDENCE D'IMPULSIONS PRODUITES PAR DES PARTICULES ALPHA DANS DES CHAMBRES D'IONISATION REMPLIES D'HEXANE LIQUIDE, A LA TEMPÉRATURE DU LABORATOIRE

Par Daniel Blanc et Jacques Mathieu,
Centre de Physique Nucléaire,
Faculté des Sciences de Toulouse.

Étudiant, sous irradiations alpha et gamma, le courant qui traverse des chambres d'ionisation remplies d'hexane liquide, à la température du laboratoire, nous avons montré [1] que, lorsque le champ électrique appliqué est assez intense, il se produit un processus de multiplication ionique, ressemblant à celui qui existe dans les gaz.

Aucun des auteurs qui ont utilisé des chambres d'ionisation remplies d'un liquide n'a obtenu, à la température ambiante, les impulsions correspondant au passage des particules individuelles ; le résultat n'a été positif que dans le cas de l'argon et de l'azote liquides [2], [3]. Nous avons entrepris de mettre en évidence ces impulsions, pour confirmer l'existence du processus de multiplication et préciser son mécanisme.

Dispositif expérimental. — Les chambres d'ionisation comportent deux électrodes métalliques planes et parallèles, placées dans un cylindre d'acier inoxydable, ce qui permet d'obtenir un champ électrique sensiblement uniforme ; les passages isolants sont en téflon, et l'ensemble est totalement étanche. La source radioactive est constituée par du ^{210}Po déposé sur la face interne de l'une des électrodes.

Les impulsions (positives ou négatives) produites dans la chambre sont envoyées dans un amplificateur linéaire de gain maximal égal à 200 000. La constante de temps du circuit d'entrée est de 3.10^{-2} seconde ; il faut donc que la source de ^{210}Po soit relativement peu intense. Les impulsions sont photographiées sur l'écran d'un oscillographe cathodique placé à la sortie de l'amplificateur ; un circuit « échelle » permet de contrôler la valeur du taux de comptage.

Résultats obtenus. — Le cliché de la figure 1 présente une série d'impulsions alpha photographiées sur l'écran de l'oscillographe, pour une vitesse de la base

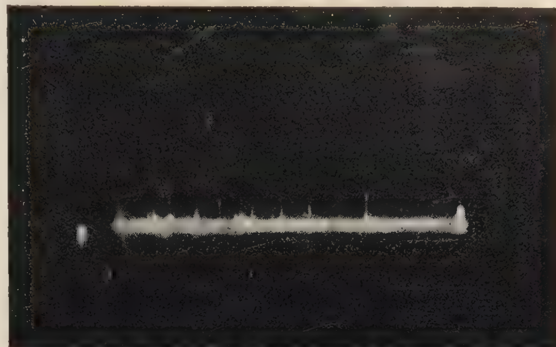


Fig. 1. — Série d'impulsions alpha produites dans l'hexane liquide (vitesse de balayage, 0,5 cm par millisec. ; champ électrique, 44.000 volts par cm).

de temps égale à 0,5 cm par milliseconde. Les impulsions, très supérieures au bruit de fond, ont des amplitudes variables, ce qui est dû, en grande partie, au fait que le faisceau de particules n'est pas collimaté.

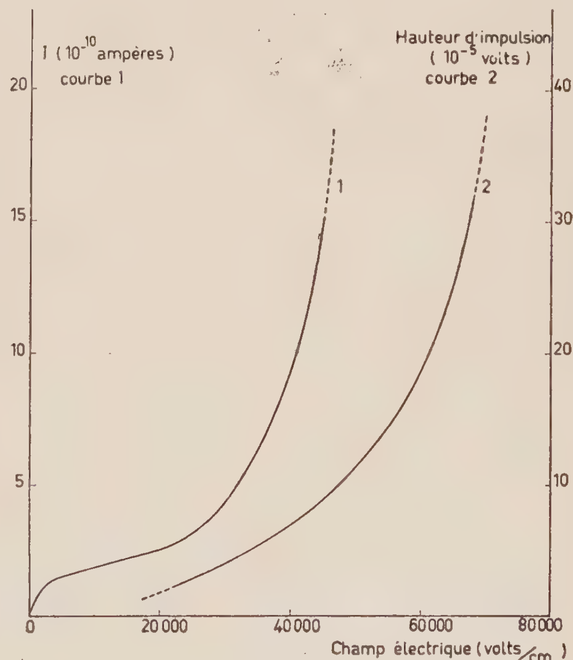


Fig. 2. — Variation, en fonction de l'intensité du champ électrique, du courant d'ionisation (1) et de la hauteur maximale des impulsions (2).

La courbe (2) de la figure 2 donne, en fonction du champ électrique, la variation de la hauteur maximale des impulsions ; on la comparera à la courbe (1), représentant les valeurs correspondantes du courant d'ionisation. Pour l'hexane utilisé, l'effet d'amplifi-

cation se manifeste pour des champs supérieurs à 24 000 volts par cm ; d'une façon générale, ce phénomène débute pour des champs électriques d'autant plus intenses que le liquide est plus pur.



Fig. 3. — Deux impulsions alpha successives, produites dans l'hexane liquide (vitesse de balayage, 50 cm par millisecondes ; champ électrique, 44.000 volts par cm).

Enfin, le cliché de la figure 3 présente, en fonction du temps, la variation de deux impulsions successives ; la mesure est faite en balayage déclenché, la vitesse de la base de temps étant de 50 cm par milliseconde. Le temps de montée de l'impulsion augmente avec son amplitude pour un même champ électrique.

Interprétation des résultats. — Dans un hydrocarbure RH saturé, la majorité des ions sont des « parents » RH^+ ; les autres ions sont créés en même temps qu'il y a coupure d'une liaison C-C ou d'une liaison C-H [4]. Des énergies nécessaires pour produire l'ionisation, ou la rupture des liaisons, [4], [5], on déduit que l'ionisation d'une molécule d'hexane nécessite 14 électron-volts, en moyenne. Les particules alpha de ^{210}Po (5,3 MeV) produisent donc environ $3{,}8.10^5$ paires d'ions. Avec notre montage expérimental, il en résulte, sans recombinaison, une hauteur d'impulsion de 20.10^{-5} volt.

Sur la courbe (2) de la figure 2, on voit que, pour un champ électrique faible, la hauteur d'impulsion est inférieure à cette valeur car la recombinaison set importante. Par contre, lorsque le champ est intense, la hauteur d'impulsion dépasse 20.10^{-5} volt : ceci confirme l'existence du phénomène de multiplication ionique dans l'hexane liquide.

Ces recherches ont été effectuées dans des locaux mis à notre disposition par M. le Pr Blaizot, Directeur de l'Institut de Physique de l'Université de Toulouse.

Lettre reçue le 25 mai 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Blanc (D.), Giron (G.), Mathieu (J.), Ponsan (M.) et Pujol (T.), *C. R. Acad. Sc.*, 1959, **249**, 2546.
[2] Davidson (N.) et Larsh (A. E.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 706.
[3] Hutchinson (G. W.), *Nature*, 1958, **162**, 610.
[4] Haissinsky (M.), La Chimie Nucléaire et ses applications, Masson, édit., Paris, 1957.
[5] Pauling (L.), Nature of the chemical bond, Cornell Univ. Press edit., New-York, 1940.

MODULATION HAUTE FRÉQUENCE EN RÉSONANCE MAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE

Par J. G. Théobald et J. Uebersfeld,
Faculté des Sciences de Besançon.

A. **Principe et intérêt de la méthode.** — Parmi les méthodes proposées pour augmenter la sensibilité des spectromètres pour résonance magnétique électronique, la méthode de modulation du champ magnétique en haute fréquence est l'une des plus avantageuses : on sait que la puissance de bruit d'un cristal varie comme l'inverse de la fréquence ; on peut donc espérer réduire le bruit du cristal sans avoir à réduire la bande passante et par conséquent en maintenant la présentation oscillographique des spectres, ou sans utiliser une détection superhétérodyne de mise en œuvre assez délicate.

Par ailleurs le balayage à des fréquences élevées, de 100 kHz à 1 MHz, permet d'observer des effets de passage rapide en résonance magnétique électronique et de déterminer des temps de relaxation électroniques de l'ordre d'une microseconde ou supérieurs. Les charbons et substances irradiées offrent des exemples de tels temps de relaxation à la température ordinaire.

B. **Technique utilisée.** — Nous avons essayé la technique du balayage haute fréquence sur le spectromètre pour résonance paramagnétique électronique de la Faculté des Sciences de Besançon. Ce spectromètre — qui sera décrit ailleurs — est du type classique (fréquence 9 000 MHz) à réflexion et coupleur directif [1] ; il est normalement muni d'un balayage de champ à 50 Hz et de grande amplitude pour la présentation oscillographique et d'un balayage étroit à 800 Hz avec détection synchrone pour l'enregistrement des signaux. Ces balayages sont produits par des enroulements extérieurs à la cavité résonnante.

Il est impossible de produire des champs de balayage suffisants avec des bobines extérieures à la cavité résonnante pour des fréquences supérieures à 1 ou 2 kHz par suite de l'effet de peau et des courants de Foucault dans la masse de la cavité. La bobine produisant le champ magnétique de balayage haute fréquence est placée à l'intérieur même de la cavité résonnante (cylindrique mode TE_{011}). Pour conserver un coefficient de surtension convenable il est commode d'utiliser une bobine rectangulaire permettant de respecter les conditions d'orthogonalité des conducteurs et des champs électriques [2]. Cette bobine très plate a une longueur égale à la hauteur de la cavité et les grands côtés sont rendus soigneusement parallèles à l'axe de la cavité ; les petits côtés sont parallèles aux fonds de la cavité et le plus près possible de ceux-ci pour que les angles soient dans des régions de champ électrique très faible. On améliore encore les performances en donnant aux grands côtés une longueur légèrement supérieure à la hauteur de la cavité et en évidant en leur centre les fonds de la cavité.

Les caractéristiques de la bobine sont les suivantes : 27 spires de fil émaillé de 3/10 mm ; longueur d'une spire : 40 mm ; largeur d'une spire : 4 mm ; épaisseur totale : 2 mm ; impédance à 100 kHz : 16,5 Ω.

Le champ créé en son centre est de 54 gauss par ampère. La bobine peut être parcourue par un courant

de 100 mA sans échauffement appréciable ; le balayage maximum est donc de 5,4 gauss efficaces, soit 15 gauss d'amplitude totale. La surtension de la cavité passe de 9 000 à 5 000 après introduction de la bobine.

C. **Observation du signal et performances.** — Pour l'observation oscillographique on superpose un balayage large à 50 Hz (dans les bobines extérieures) et un balayage étroit (inférieur à la demi-largeur de raie) à 100 kHz. Le signal provenant du cristal du spectromètre est appliqué à un amplificateur accordé à 100 kHz, puis détecté en *phase* à 100 kHz ; la basse fréquence est alors appliquée aux plaques de déflection verticale de l'oscillographe, pendant qu'un signal proportionnel au champ de modulation à 50 Hz est appliqué aux plaques de déflection horizontale.

Sur l'écran de l'oscillographe apparaît alors la dérivée de la courbe de résonance magnétique électronique. La bande passante de l'amplificateur à 100 kHz et de la détection en phase est d'environ 5 kHz ce qui suffit pour tracer sans distorsion cette courbe.

La figure 1 montre le signal de résonance magnétique

Fig. 1.

Fig. 2.

d'une solution benzènique M/1000 de diphénylpicrylhydrazyl en présentation oscillographique ordinaire à 50 Hz. La figure 2 montre le même signal en modulation à 100 kHz et 50 Hz ; le coefficient de surtension est le même dans les deux cas. Sur chacune des deux figures, l'aller et le retour du spot ont été séparés.

Le gain en sensibilité est de l'ordre de 5 à 10 et la microphonie du spectromètre est beaucoup plus faible.

Lettre reçue le 9 juin 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Uebersfeld (J.), *Thèse* Paris (1955). *Ann. Physique*, 1956, **13**, (1) 391.
[2] Erb (E.), Motchane (J. L.), Uebersfeld (J.), *C. R. Acad, Sc.*, 1958, **246**, 1833.

ÉTUDE PAR BOMBARDEMENT ÉLECTRONIQUE DE LA DURÉE DE VIE ET DE LA STRUCTURE HYPERFINE DES NIVEAUX D DU SODIUM ET DU CÉSIUM

Par Y. Archambault, J. P. Descoubes, M. Priou, A. Omont, J. C. Pébay-Peyroula,
Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure.

Par bombardement avec des électrons lents, il est possible de créer des inégalités de population dans les sous-niveaux Zeeman des niveaux atomiques excités et par suite, par résonance magnétique, de déterminer dans certains cas favorables leur durée de vie et de mesurer leur structure hyperfine. Cette méthode a été appliquée à différents éléments et décrite dans des publications précédentes [1, 2, 3, 4].

Dans le cas du sodium et du césium, nous avons décelé et identifié diverses résonances. Les différents ensembles de raies ont été isolés à l'aide de filtres colorés Wratten ou à l'aide de filtres interférentiels (tableau I).

TABLEAU I

	n	Transitions étudiées $n\ ^2D_{5/2}$-$m\ ^2P_{3/2}$	$n\ ^2D_{3/2}$-$m\ ^2P_{3/2}$	$n\ ^2D_{3/2}$-$m\ ^2P_{1/2}$	Niveau étudié	Rapport signal sur bruit
Sodium $m = 3$ réf. [3], [5]	4	5 688 Å			$4\ ^2D_{5/2}$	8
			5 688	5 683	$4\ ^2D_{3/2}$	3
	5	4 983 Å			$5\ ^2D_{5/2}$	15
			4 983	4 979	$5\ ^2D_{3/2}$	6
	7	6 983 Å			$7\ ^2D_{5/2}$	10
			6 973	6 723	$7\ ^2D_{3/2}$	5
	8	6 217 Å			$8\ ^2D_{5/2}$	10
			6 213	6 010	$8\ ^2D_{3/2}$	5
Césium $m = 6$ réf. [6]	9	5 847 Å			$9\ ^2D_{5/2}$	10
			5 844	5 663	$9\ ^2D_{3/2}$	3
	10	5 635 Å			$10\ ^2D_{5/2}$	8
			5 636	5 466	$10\ ^2D_{3/2}$	3
	11	5 503 Å			$11\ ^2D_{5/2}$	8
			5 503	5 341	$11\ ^2D_{3/2}$	non observé

La figure 1 donne, en fonction du champ magnétique, les niveaux d'énergie Zeeman issus d'un niveau ${}^2D_{5/3}$ du sodium. Les flèches montrent les différentes transitions que l'on est susceptible d'observer par résonance magnétique.

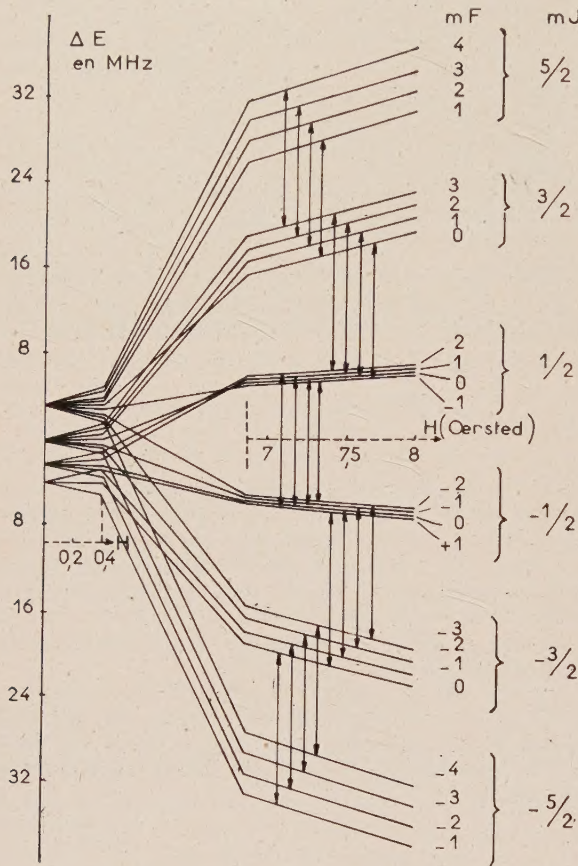


Fig. 1. — Décomposition Zeeman du niveau ${}^2D_{5/2}(I = 3/2)$ du sodium. (Pour permettre un dessin lisible, nous avons pris $a = 0{,}8$ Mc/s).

Pour ces différentes résonances, les premières expériences ont été faites en balayage de champ magnétique à une fréquence fixe de 25 ou 50 Mc/s. On a observé une raie unique résultante des différentes transitions. La position de cette raie montre, d'après la valeur du facteur de Landé, que l'on est dans la région de découplage IJ total. La structure hyperfine est donc beaucoup plus petite que 25 Mc/s et est, d'autre part, du même ordre de grandeur que la largeur naturelle du niveau ou plus petite.

Notre but fut de tirer le maximum de renseignements de la forme de ces raies de résonance. Il est apparu que le balayage en champ magnétique à fréquence fixe apportait, par suite du découplage IJ, des distorsions importantes aux courbes de résonance. Nous avons donc réalisé un dispositif permettant d'observer les résonances en balayage de fréquence.

Il est nécessaire d'avoir un champ oscillant H_1 dont l'amplitude soit de l'ordre du Gauss et soit indépendante de la fréquence. Une puissance de l'émetteur, de l'ordre du watt, est nécessaire. L'amplitude du balayage doit en outre être assez grande pour décrire entièrement une résonance. L'émetteur utilisé est représenté par la figure 2. Les bobines créant le champ

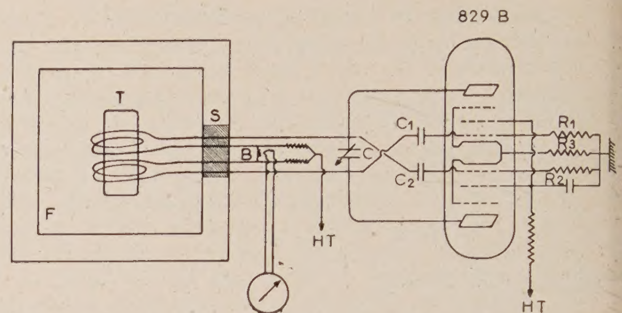


Fig. 2. — Schéma de principe du montage.
F = four,
S = passage isolant en stéatite,
T = cellule à bombardement électronique.
B = bolomètre.
C_1, C_2 = 15 pF.
R_1, R_2 = 1 kΩ.
C = condensateur variable 20-700 pF (permet un balayage de 8 à 20 Mc/s).

de radiofréquence servent de circuit accordé à l'émetteur. La fréquence de l'émetteur est modifiée en agissant seulement sur le condensateur C qui est entraîné par un moteur synchrone. Un bolomètre à thermocouple permet de maintenir constant (en variant la haute tension appliquée à l'émetteur) le courant dans les bobines et par suite le champ magnétique de haute fréquence. Des essais de servomécanisme pour maintenir ce niveau constant se sont révélés très décevants, à cause de la constante de temps introduite par l'inertie thermique du bolomètre. Un réglage manuel a été finalement adopté.

La mise en œuvre de cette technique de balayage de fréquence s'est révélée difficile, car le balayage de fréquence produit au niveau des électrodes de la cellule un champ électrique variable et l'intensité lumineuse émise varie avec la fréquence. De nombreuses distorsions et résonances parasites apparaissent. Nous avons pu les éliminer par une étude soignée de la géométrie des électrodes et du système optique [5]. Ces différentes résonances ont été observées avec un rapport signal sur bruit de l'ordre de 10 (cf. tableau I).

Connaissant les équations donnant en fonction du champ et de la fréquence les différents niveaux d'énergie de la figure 1, il est algébriquement possible de déterminer un ordre de grandeur de la largeur limite naturelle $\Delta\omega_1$ du niveau étudié et de la constante de structure hyperfine a, en étudiant de façon systématique la position et la largeur des résonances observées à des fréquences différentes. Ceci suppose en outre la connaissance de la répartition de population créée par le bombardement électronique dans les différents sous-niveaux.

En pratique, la détermination que l'on peut obtenir ainsi est très peu précise, les variations de facteur de Landé et de largeur étant très faibles dans le domaine où l'observation des résonances est possible. Ces résonances ont une largeur de l'ordre de quelques mégacycles et on ne peut les observer que lorsque la fré-

quence est supérieure à leur largeur. En outre, dans le cas du sodium, les structures fines $D_{5/2}$-$D_{3/2}$ sont très faibles (# 700 Mc/s pour le niveau 5 $^2D_{5/2}$) et le découplage LS devient appréciable lorsque la fréquence de résonance dépasse 50 Mc/s.

Par ailleurs, nous n'avons qu'une connaissance qualitative des populations relatives des sous-niveaux Zeeman [2], ce qui est la cause essentielle de l'imprécision des résultats que nous avons obtenus actuellement :

Sodium-Niveau 5 $^2D_{5/2}$

$$a < 0{,}33 \text{ Mc/s}$$

$$2.10^{-7}\,\text{s} < \tau < 4{,}6.10^{-7}\,\text{s}.$$

Césium-Niveau 9 $^2D_{5/2}$

$$0{,}195 \text{ Mc/s} < a < 0{,}45 \text{ Mc/s}$$

$$\tau = (0{,}95 \pm 0{,}1)\,10^{-7}\,\text{s}.$$

Lettre reçue le 8 juillet 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Pébay-Peyroula (J. C.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 669.
[2] Pébay-Peyroula (J. C.), *J. Physique Rad.*, 1959, **20**, 721.
[3] Descoubes (J. P.) et Pébay-Peyroula (J. C.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **247**, 2330.
[4] May (A. D.), *C. R. Acad. Sc.*, 1960, **250**, 3616.
[5] Archambault (Y.), Thèse 3e cycle, Paris, 1960.
[6] Priou (M.), Diplôme d'Études Supérieures, Paris, 1960.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA VARIATION DU GAIN DES PHOTOMULTIPLICATEURS EN FONCTION DU TAUX DE COMPTAGE DES IMPULSIONS

Par R. Chéry,
Institut de Physique Nucléaire, Lyon.

Au cours de la mise au point d'un ensemble de spectrométrie à coïncidences lent-rapide nous avons noté des variations anormales, en fonction de l'intensité de la source, du gain de photomultiplicateurs 53 AVP. Le présent travail a été entrepris avec l'espoir de trouver une technique permettant d'améliorer les photomultiplicateurs sur ce point.

Mise en évidence de la variation de gain en fonction du taux de comptage. — Nous disposions de deux amplificateurs, deux sondes à scintillations identiques et d'un sélecteur à canaux multiples. Parmi les 53 AVP à notre disposition nous en avons isolé un, particulièrement stable et nous avons pu, en croisant avec lui, les photomultiplicateurs anormaux, établir avec certitude que les variations de gain enregistrées en fonction du taux de comptage étaient effectivement dues aux photomultiplicateurs. La répartition des tensions dans le pont d'alimentation des photomultiplicateurs était normal. Le débit de ce pont, de l'ordre du milliampère, joint aux taux de comptage relativement faibles utilisés, permet d'exclure une variation de gain due a une modification des tensions des dynodes.

On notait, en fonction du taux de comptage, la position du pic photoélectrique d'une source de ^{137}Cs délivré par un cristal NaI(Tl) de 37,5 mm × 25 mm. Les écarts de température, durant les mesures effectuées après plusieurs heures de mise sous tension étaient négligeables.

Le gain fut mesuré pour 8e dynode et pour l'anode.

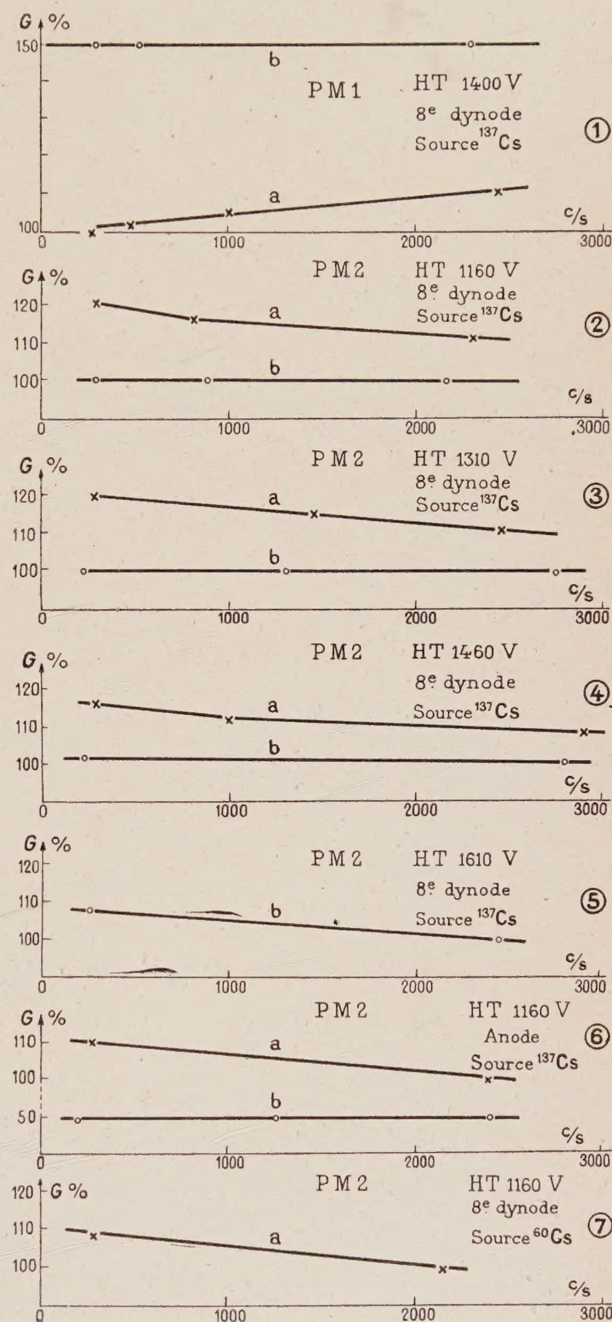


Fig. 1 à 7.

On essaya également de voir si le comportement des photomultiplicateurs dépendait de l'énergie des γ d'excitation. Les résultats consignés sur les figures 1 à 7, courbes (a), appellent les commentaires suivants :

— avec les taux de comptage utilisés, la variation de gain peut être considérée comme linéaire. Elle est

quasi instantanée et reproductible. En particulier nous n'avons pas noté d'hystérésis suivant que le photomultiplicateur était irradié plusieurs heures à fort ou faible taux de comptage avant le relevé du gain.

— le sens de la variation de gain est variable ce qui est l'indice de la multiplicité des facteurs intervenant dans ce phénomène.

Les variations de gain mesurées sur la 8e dynode et sur l'anode sont comparables en grandeur et en signe ce qui nous suggère que leur origine doit être située sur les dynodes antérieures du multiplicateur.

Les variations de gain sont indépendantes de l'énergie des γ d'irradiation dans les conditions de l'expérience. Autrement dit elles ne dépendent pas du nombre des électrons produits à chaque impulsion.

Signalons encore, qu'à côté des photomultiplicateurs présentant le comportement résumé par les figures 1 à 7, nous en avons isolé certains dont la courbe de variation de gain en fonction du taux de comptage était aléatoire. Stables durant quelques heures, ils devenaient instables sans cause apparente pour redevenir stables de nouveau.

Essai de stabilisation des photomultiplicateurs. — Ces diverses constatations nous ont suggéré que cette variation de gain, conséquence d'une instabilité du coefficient de multiplication secondaire δ des premières dynodes pourrait être dépassée en irradiant le photomultiplicateur dans des conditions limites de dissipation compatibles avec sa sécurité. Ces tubes furent donc irradiés en continu le premier pendant 15 heures, le second pendant 30 heures dans ces conditions c'est-à-dire débit de 1 mA à l'anode sous une H. T. de 2 000 V.

Les courbes *b* des figures 1 à 6 indiquent les résultats obtenus plusieurs jours après la fin de l'irradiation. Il y a donc stabilisation très nette du gain en fonction du taux de comptage, tout au moins jusqu'à des tensions d'alimentation de 1 400. Cette stabilisation s'effectue d'ailleurs sur un niveau conforme à l'évolution du gain du tube en fonction du taux de comptage.

Cependant, pour une haute tension de 1 600 V, cette variation de gain se manifeste de nouveau, toujours de façon reproductible (*fig.* 5).

Discussion. — Si le traitement suggéré apparaît d'une efficacité certaine la dernière remarque ci-dessus en précise les limites. En rapprochant ce fait de l'évidence obtenue par d'autres chercheurs [1] que cette variation de gain disparaît quand les photomultiplicateurs sont alimentés sous une tension suffisamment basse (800 V, 900 V), on voit que finalement tout se passe comme si on avait simplement relevé le « seuil » du phénomène. Cette constatation renforce l'idée que ce sont bien les premières dynodes qui interviennent et par voie de conséquence suggère une méthode de traitement plus efficace, puisque permettant d'effectuer sur elles des bombardements électroniques plus importants. Elle consiste à exciter le photomultiplicateur par un faisceau lumineux pulsé permettant des flashs électroniques cent fois supérieurs au courant maximum admissible sans le dépasser. Cette méthode est particulièrement applicable aux 56 AVP.

Notons encore que la variation de gain mise en évidence ici est différente de celle signalée sur les 6 292 Dumont par Bell, Davis et Bernstein [2] d'une part, Connor, Husain [3] d'autre part, laquelle apparait progressivement dans le temps. L'explication physique de ce comportement des dynodes n'est pas claire. Les phénomènes en cause semblent comparables à ceux mis en jeu dans le fabrication des tubes lors de l'opération dite de « stabilisation ». Sous l'influence du bombardement électronique il y a modification de l'état de surface des dynodes. Du caesium étant certainement présent à l'intérieur on peut imaginer qu'à la surface des premières dynodes d'un tube non traité il forme sous l'influence des impulsions électroniques un composé transitoire instable d'une durée de vie de l'ordre de la milliseconde, présentant un δ différent de celui de la dynode. Un bombardement électronique plus intense conduirait alors à une structure superficielle stable.

Lettre reçue le 21 juillet 1960.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Gensollen, Communication privée.
[2] Bell, Davis, Bernstein, *Rev. Sci. Instr.*, 1955, **26**, 726.
[3] Connor, Husain, *Nucl. Inst. and Meth.*, 1960, **6**, 337.

Le Gérant : Maurice Blondin — Dépôt légal : 3e trim. 1960. — Imp. Taffin-Lefort, à Lille (France).